

Kontaktphänomene bei Hochgeschwindigkeitskollisionen von Nanopartikeln mit Oberflächen



TU Clausthal

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt von
Stephan Rennecke
aus Reinbek

genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau
der Technischen Universität Clausthal,
Tag der mündlichen Prüfung: 14.11.2014

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Alfons Esderts

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Alfred P. Weber

1. Mitberichterstatter: apl. Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Koch

2. Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Riebel

Zusammenfassung

Kollisionen von Nanopartikeln mit Oberflächen spielen in vielen technischen und natürlichen Prozessen eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Dominanz der Oberflächen- gegenüber den Massenkraften sowie der geringen Dimensionen der Partikel (Nanoeffekte) wird im Vergleich zu makroskopischen Festkörpern ein neuartiges Verhalten vermutet. Da etablierte Messverfahren für größere Partikel, wie z.B. optische Verfahren (LDA), für Nanopartikel nicht anwendbar sind, sind in der einschlägigen Literatur bisher kaum Messwerte dokumentiert. Der Stand der Technik ist daher noch vielfach die Annahme eines perfekten Anhaftens der Partikel nach den Gesetzen der klassischen Festkörperphysik.

Gegenstand der Dissertation ist die Messung grundlegender Kenngrößen von Nanopartikel-Wand-Kollisionen. Hierbei werden insbesondere der Impulsaustausch und die Bedeutung der Adhäsionskräfte auf die Haftwahrscheinlichkeit betrachtet. Zusätzlich wurde die Kontaktaufladung, welche Nanopartikel-Kollisionen stets überlagert ist, untersucht.

Zu diesem Zweck wurden die Interaktionen von Nanopartikeln mit Oberflächen bei Kollisionen in einem modifizierten ein-stufigen Niederdruckimpaktor untersucht. Sphärische Einzelpartikel werden im Grobvakuum in einem Gasjet in Richtung eines Targets beschleunigt und kollidieren mit diesem. Durch eine Kombination von CFD und Lagrangian-Particle-Tracking werden die Parameter der Kollision, d.h. Auftreffgeschwindigkeit, –winkel und –ort, exakt aus den Prozessparametern und Partikeleigenschaften berechnet. Der Versuchsaufbau erlaubt durch die Variation von Targetmaterial und –struktur die Bestimmung der Absprunggeschwindigkeit der Partikel nach der Kollision, der übertragenen Kontaktladung und der Einsatzgeschwindigkeit, v_{min} , für ein Abspringen sphärischer Einzelpartikel.

Aus den Ergebnissen wurde ein verallgemeinertes Modell zur Abscheidung von Nanopartikeln in Staupunktsströmungen abgeleitet. Die Messdaten zu den erfassten Größen zeigen, dass sich Nanopartikel-Kollisionen signifikant von denen makroskopischer Körper unterscheiden, vor allem durch deren überlegene mechanische Festigkeit. So springen die Nanopartikeln bei deutlich kleineren Auftreffgeschwindigkeiten wieder ab, als es Messungen an Mikrometer-Partikeln und theoretische Herleitungen auf der Basis der klassischen Festkörpermechanik durch Extrapolation in den Nanometerbereich erwarten lassen. Dies bedeutet, dass Nanopartikeln in den Kollisionsprozessen eine stark erhöhte Härte zeigen im Vergleich zur langsameren Belastung makroskopischer Körper. Die durchgeführten Messungen bestätigen auch die Möglichkeit eines thermisch induzierten Abspringens von Nanopartikeln von Oberflächen, was bisher nur auf der Basis von theoretischen Betrachtungen zur Abscheideeffizienz von Partikelfiltern postuliert werden konnte. Messungen des normalen Restitutionskoeffizienten werden zur Validierung eines Molecular Dynamics (MD)-Algorithmus verwendet, durch welchen der Messung unzugängliche Aspekte der Kollision, wie die zeitliche Entwicklung der wirkenden Andruckkräfte auf die Partikeln und die zugehörige Kontaktflächen, untersucht werden können. Durch die gute Übereinstimmung von experimentell gemessenen und berechneten Restitutionskoeffizienten konnte erstmals gezeigt werden, dass die MD-Simulationen für die Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Nanopartikeln bei kurzzeitiger, intensiver Belastung quantitativ verwertbare Ergebnisse liefern.

Die Abhängigkeit der Härte von Nanopartikeln von der Partikelgröße wurde in Messungen der Kontaktaufladung untersucht. Aus den Messungen wurde außerdem deutlich, dass die etablierte Theorie zur Kontaktaufladung bei Partikelkollisionen für leitfähige Kontakte das Verhalten von Nanopartikeln nur unzureichend beschreibt. Für leitfähige Partikel ist das Rücktunneln von Elektronen in der Phase der Separation von großer Bedeutung und muss in der Berechnung der Kontaktladung berücksichtigt werden. Die Erkenntnisse zum Rücktunneln von Elektronen erlauben erstmals die Berechnung des wirkenden Kontaktpotentials und ermöglichen somit die quantitative Auswertung der Messdaten hinsichtlich der Partikelkapazität.

Für Luke, Leon and Maomao....

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms Partikel in Kontakt (PiKo).

Ich möchte mich vor allem bei meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Prof. Alfred Weber für die fachliche und menschliche Unterstützung und Förderung bedanken. Die interessanten Ideen, fruchtbaren fachlichen Diskussionen und kritischen Bemerkungen gaben mir stets neue Impulse und waren unabdingbar für den Erfolg dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Koch und Prof. Dr.-Ing. Ulrich Riebel danke ich herzlich für die freundliche Übernahme der Korreferate.

Prof. Dr. Thorsten Pöschel und Dipl.-Ing. Christian Schöner, B.Sc. vom Institut für Multiskalen-Simulation der FAU Erlangen-Nürnberg danke ich für die gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit im Rahmen unseres gemeinsamen DFG-Projektes WE 2331/12.

Allen meinen Kollegen am Institut bin ich dankbar für die Bereitschaft zur Hilfe und guten Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Kurt Legenhausen für die Korrektur meiner Publikationen, Herrn Henning Duenemann für die Fertigung der mechanischen Aufbauten und Frau Peggy Knospe für die Analyse einer Vielzahl von Proben. Meinen Kollegen Dr. Maike Hermeling, Dr. Jun Hou, Dr. Fei Qi, Lintao Zeng, Manuel Gensch und Musaddick Dudic danke ich für die Zusammenarbeit und den Spaß im Institutsalltag. Für letzteres bedanke ich mich auch ganz besonders bei Steffen Kahle und Henning Herbord.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanke ich mich für die Finanzierung meiner Forschungsarbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1387.

Eidesstattliche Erklärungen

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Die benutzten Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Stephan Rennecke

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stephan Rennecke

Bad Hersfeld, den 10.06.2014

Diese kumulative Arbeit basiert auf folgenden Veröffentlichungen:

Veröffentlichung 1:

S. Rennecke, A.P. Weber, A novel model for the determination of nanoparticle impact velocity in low pressure impactors, Journal of Aerosol Science, Volume 55, January 2013, Pages 89-103, ISSN 0021-8502, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.07.014>

Veröffentlichung 2:

S. Rennecke, A.P. Weber, The critical velocity for nanoparticle rebound measured in a low pressure impactor, Journal of Aerosol Science, Volume 58, April 2013, Pages 135-147, ISSN 0021-8502, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2012.12.007>

Veröffentlichung 3:

S. Rennecke, A.P. Weber, On the pressure dependence of thermal rebound, Journal of Aerosol Science, Volume 58, April 2013, Pages 129-134, ISSN 0021-8502, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.01.006>

Veröffentlichung 4:

C. Schöner, S. Rennecke, A.P. Weber, T. Pöschel, Introduction of a New Technique to Measure the Coefficient of Restitution for Nanoparticles, Chemie Ingenieur Technik, Volume 86, März 2014, Pages 365-374, doi: 10.1002/cite.201300132

Veröffentlichung 5:

S. Rennecke, A.P. Weber, Charge transfer to metal nanoparticles bouncing from conductive surfaces, Aerosol Science and Technology, Volume 48, July 2014, Pages 1059-1069, ISSN: 0278-6826, DOI: 10.1080/02786826.2014.955566

Die Veröffentlichungen 1 – 3 & 5 wurden durch den Autor selbst konzipiert und angefertigt. Der Inhalt umfasst ausschließlich eigene experimentelle und theoretische Arbeiten. Die Veröffentlichung 4 ist eine gemeinschaftliche Arbeit mit Christian Schöner vom Institut für Multiskalen-Simulation der FAU Erlangen im Rahmen des DFG SPP “Partikel in Kontakt”. Der eigene Beitrag an diesem Artikel umfasst die Abschnitte 1 und 2.1-2.3 sowie anteilig die Abschnitte 3.2. und 4.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Kontaktmechanik	5
2.1 Wechselwirkungen von Aerosolpartikeln mit Oberflächen	5
2.2 Kontinuumsmechanik des Kontaktes	9
2.2.1 Kontaktkräfte und Deformation	11
2.2.2 Adhäsion	16
2.2.3 Kontaktmodell für elasto-plastische Stöße adhäsiver Partikel . . .	19
3 Annäherungsphase	25
3.1 Niederdruckimpaktion	26
3.2 Eine neue Methode zur Bestimmung der Auftreffgeschwindigkeit in Niederdruckimpaktoren	30
4 Impulsaustausch	35
4.1 Die Haftwahrscheinlichkeit von Nanopartikeln bei Kollisionen mit Oberflächen	37
4.2 Thermisch induziertes Abspringen	42
4.3 Der normale Restitutionskoeffizient von Nanopartikeln	46
5 Ladungsaustausch	53
5.1 Grundlagen der Kontaktaufladung	53
5.2 Kontaktaufladung metallischer Nanopartikel	57
6 Zusammenfassung und Ausblick	61

INHALTSVERZEICHNIS

Literatur	65
-----------	----

Abbildungsverzeichnis

1.1	Geschwindigkeit und Kontaktkraft einer Nanopartikel über der Zeit . . .	2
2.1	Impaktion eines Si-Nanopartikels auf eine Si-Oberfläche für den Fall der Absprungung und Anhaftung	8
2.2	Eine elastische Kugel im Kontakt mit einem starren Halbraum	12
2.3	Eine elasto-plastische Kugel im Kontakt mit einem starren Halbraum .	14
2.4	Normierter Kontaktdruck über dem Kontaktparameter	15
2.5	Änderung der Haftkraft mit dem Tabor-Parameter	19
2.6	Normaler Restitutionskoeffizient vs. v_i für Silber-Nanopartikel unterschiedlicher Größe	21
2.7	Energien vs. v_i für die Kollision einer $75nm$ Silber-Nanopartikel	22
2.8	Einsatzgeschwindigkeit für Abspringen vs. d_p	22
3.1	Schematische Darstellung eines ein-stufigen Niederdruckimpaktors . . .	27
3.2	Dimensionslose Auftreffgeschwindigkeit \bar{U}_{imp} über dem dimensionslosen Düsenabstand L/D	31
4.1	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von Ayesh et al. zur Messung des Restitutionskoeffizienten	37
4.2	v_{cr} für Silber-Partikel und Kochsalz-Partikel	38
4.3	Einfluss des Gleichgewichtsabstands auf v_{cr}	40
4.4	Vergleich der gemessenen kritischen Geschwindigkeit für poröse und dichte $NaCl$ -Partikel mit der berechneten thermischen Geschwindigkeit . . .	45
4.5	Schematischer Aufbau des NDI mit strukturiertem Target zur Bestimmung von e_n	46

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.6	Berechneter 95% Wert für e_n aus Simulationen im Vergleich zu Messwerten für $15nm$ Silber Partikel und Mittelwerte für e_n für Silber Partikel unterschiedlicher Größe	47
4.7	Vergleich der gemessenen Restitutionskoeffizienten für Silber-Partikel mit dem Model von Tsai et al.	49
5.1	Kontaktladung einer $60nm$ Pt-Partikel und Gleichgewichtsladung q_e über Partikelgröße	57
5.2	Partikelladung vs. Distanz für elastische und plastische Kontakte	58

1

Einleitung und Zielsetzung

Wechselwirkungen von Nanopartikeln mit Oberflächen spielen in vielen technischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Durch das Anlagern von Nanopartikeln an Oberflächen können Benetzungseigenschaften variiert werden, bis hin zu selbstreinigenden Oberflächen (21, 56), oder die mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf Abrasionsbeständigkeit verbessert werden (4, 11). Aber auch Gassensoren (43, 57) und nanostrukturierte Katalysatorträger (24, 47, 95, 96) sind Beispiele erfolgreich funktionalisierter Materialien. Viele dieser neuartigen Materialien bestehen aus herkömmlichen Werkstoffen, welche durch gezielte Beschichtung mit Nanopartikeln funktionalisiert werden. In solchen Prozessen ist die effektive Abscheidung der Nanopartikel für die Prozesseffizienz und die erzielten Schichteigenschaften von großer Bedeutung. Aber auch andere technische Prozesse, wie die Filtration (23), das Kugelstrahlen (25), das Polieren von Halbleiteroberflächen (93) oder die Probennahme (68) erfordern ein gutes Verständnis der Wechselwirkung von Nanopartikeln mit Oberflächen.

Darüber hinaus spielen diese Wechselwirkungen auch eine grundlegende Rolle in einer Vielzahl natürlicher Prozesse. So läuft die Bildung von Protoplaneten in den frühen Stadien des Sonnensystems über die Agglomeration sub-mikroner kosmischer Staubpartikel (75).

Die Beschreibung von Nanopartikel-Kollisionen ist stark verknüpft mit grundlegenden physikalischen Effekten, wie der Adhäsion oder der Kontaktaufladung, aber auch neuartigen Effekten, wie Phasentransitionen. Eine Erforschung von Nanopartikel-Kollisionen muss daher immer auch mit einem grundlegenden Erkenntnisgewinn verbunden sein.

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

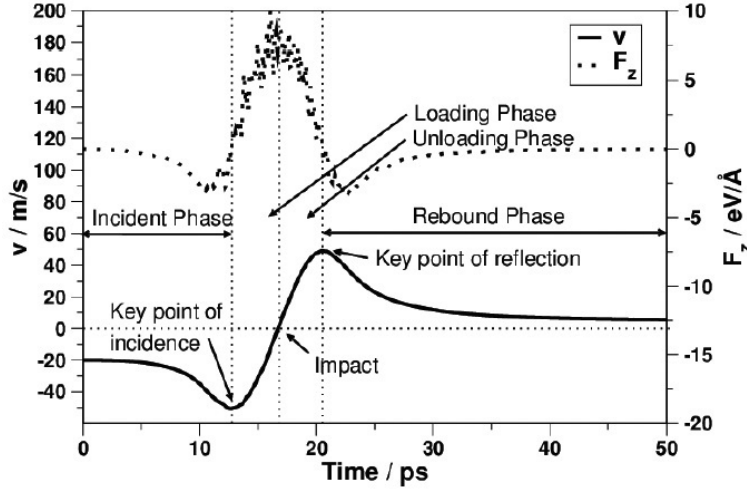


Abbildung 1.1: Geschwindigkeit und Kontaktkraft einer Nanopartikel über der Zeit (67)

Aufgrund der schwierigen messtechnischen Erfassung von Nanopartikeln ist deren Verhalten bei Kontakt mit Oberflächen bisher nur unzureichend erforscht. Während im Bereich mikroner Aerosolpartikel umfangreiche Untersuchungen publiziert wurden (8, 13, 14, 16, 34, 35, 36, 83, 84), sind für Nanopartikel noch viele grundlegende Fragen ungeklärt. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten hat sich der Fokus für Nanopartikel vielfach auf die Durchführung numerischer Experimente durch Molecular-Dynamics (MD) Simulationen verlagert, da sie Einblicke in mikroskopische Aspekte der Kollision erlauben, welcher einer Messung unzugänglich sind. Die Aussagekraft dieser Simulationen wird in der Literatur vielfach dem klassische Experiment gleichgestellt, obwohl die verwendeten numerischen Methoden für Nanopartikel nicht validiert sind.

Ein Beispiel für den Nutzen der MD-Simulation in der Analyse eines Kollisionseignisses, welches zudem dessen wesentliche Phasen verdeutlicht, ist in Abb. 1.1 dargestellt. Das Diagramm zeigt die Geschwindigkeit und Kontaktkraft einer 5nm Silber-Partikel über der Kontaktdauer. In der Phase der Annäherung bewegt sich die Partikel mit konstanter Geschwindigkeit von 20m/s in Richtung der Oberfläche. In direkter Nähe kommt es durch die wirkenden Adhäsionskräfte zu einer deutlichen Beschleunigung der Partikel bis die beiden Körper in die Phase des Kontaktes treten. Durch Verformung der Partikel wird die Bewegungsenergie in elastische Energie umgewandelt, wodurch die Kontaktkraft ansteigt und ein Maximum erreicht, wenn die Partikel gerade im Punkt maximaler Annäherung ruht. Durch elastisches Rückfedern der Par-

tikel steigt anschließend die Geschwindigkeit weg von der Oberfläche. Da die Partikel beim Entfernen von der Oberfläche noch den Adhäsionswall überwinden muss, sinkt die Partikelgeschwindigkeit jedoch wieder ab, bevor diese in einiger Entfernung eine stationäre Geschwindigkeit erreicht. Die finale Geschwindigkeit weicht dabei von der anfänglichen ab, es ist folglich während des Impulsaustausches auch zu einer Energiedissipation gekommen. Der eigentliche “Kontakt” von Partikel und Oberfläche dauert dabei nur wenige Pikosekunden. Neben der Änderung des Partikelimpulses, kommt es i.d.R. auch zu einem Austausch von Ladungen. Durch unterschiedliche elektrische Potentiale von Partikel und Oberfläche werden im Kontakt Elektronen ausgetauscht, um ein Gleichgewicht herzustellen. Die resultierende Ladung kann die Adhäsionskraft in der Phase des Abprallens dabei signifikant erhöhen.

Ziel dieser Arbeit ist es, grundlegende Kenngrößen von Nanopartikel-Kollisionen messtechnisch zu erfassen. Hierbei sollen insbesondere der Impulsaustausch und die Bedeutung der Adhäsionskräfte auf die Haftwahrscheinlichkeit betrachtet werden. In den zu diesem Zweck durchgeführten Experimenten werden die Partikel, als einzige Messgröße, bei deren Ladung erfasst, da diese einer direkten Messung leicht zugänglich ist. Aufgrund dieser messtechnischen Limitierung ist eine Untersuchung der Fragestellungen ohne die zeitgleiche Untersuchung der Kontaktaufladung, welche Nanopartikel-Kollisionen stets überlagert ist, einerseits jedoch nicht durchführbar. Andererseits eröffnet gerade die Kontaktaufladung den Zugang zu Kenngrößen des mechanischen Partikelverhaltens (88).

Die Bearbeitung dieser Fragestellungen spiegelt sich auch in der Struktur dieser kumulativen Dissertation wieder. Nach einer kurzen Einführung in die Kontaktmechanik werden im zweiten Kapitel die wesentlichen Phänomene des Kontaktes separat behandelt.

Im dritten Kapitel wird die Phase der ***Annäherung*** betrachtet. Dabei wird vor Allem die Voraussetzung für die messtechnische Erfassung von Nanopartikel-Kollisionen geschaffen. Apparativ wird dies auf Basis der Niederdruckimpaktoren umgesetzt. Durch umfangreiche numerische Untersuchungen der Gasströmung und der Partikelbewegung wird die Grundlage für die Ableitung eines analytischen Modells zur Berechnung der Partikel-Auftreffgeschwindigkeit auf ein Target gelegt. (***1. Veröffentlichung***)

Der nachfolgende Abschnitt behandelt den ***Impulsaustausch*** während des Kontaktes. Dazu gehört die Haftwahrscheinlichkeit von Nanopartikeln bei Kollisionen mit

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Oberflächen, welche besonders in der Beschreibung von Agglomeration und Filtration von großer Bedeutung ist. Charakterisiert wird diese durch die sog. kritische Geschwindigkeit für Abspringen, d.h. jene Mindestgeschwindigkeit, die eine Partikel aufweisen muss, um sich nach der Kollision wieder von der Oberfläche zu lösen. Diese ist ein wichtiges Maß für die auf Nanopartikel wirkende Adhäsion. Außerdem wird der Einfluss des Auftreffwinkels diskutiert. Ein Teilaspekt der Haftwahrscheinlichkeit ist die Frage des thermisch induzierten Abspringens (TIA) (86). Die Möglichkeit des TIA ist in der Filtration nano-skaliiger Partikel von Bedeutung. Die Existenz dieses Effekts konnte jedoch trotz umfangreicher experimenteller Untersuchungen aufgrund der unbekannten kritischen Geschwindigkeit bisher weder widerlegt noch bewiesen werden. Es wird gezeigt, in welchem Größenbereich und für welche Materialien TIA prinzipiell auftreten kann, warum dieser aber in den bisherigen Untersuchungen nicht beobachtet werden konnte. Die wichtigste Kenngröße für den Impulsaustausch zwischen Nanopartikeln und Oberflächen ist jedoch der sog. Restitutionskoeffizient, d.h. das Verhältnis der Abspring- zur Auftreffgeschwindigkeit der Partikel. Das Modell zur Annäherungsphase wird weiterentwickelt, um neben der Auftreffgeschwindigkeit der Partikel auch deren Abspringgeschwindigkeit bestimmen zu können. Auf Basis experimenteller Messungen wird ein MD-Algorithmus des Lehrstuhls für Multiskalensimulation der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg (FAM) validiert, welcher mikroskopische Einblicke in der Messung unzugängliche Aspekte der Partikel/Wand-Wechselwirkungen, wie die wirkenden Kräfte, die resultierenden Kontaktflächen sowie den Einfluss der Adhäsionskräfte auf die zeitaufgelöste Partikelgeschwindigkeit, erlaubt. (*Veröffentlichungen 2-4*)

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit widmet sich dem Phänomen der **Kontaktaufladung** metallischer Nanoartikel. Aus dem Zusammenhang zwischen Auftreffgeschwindigkeit und übertragener Ladung werden Rückschlüsse auf das mechanische Verhalten der Partikel und deren Festigkeit abgeleitet. Unstimmigkeiten zwischen den etablierten theoretischen Ansätze aus dem Mikrometerbereich und den erzielten Messergebnissen führen zu einer veränderten Interpretation der Kontaktaufladung von Nanopartikeln, insbesondere durch das Rück-Tunneln von Elektronen. (*5. Veröffentlichung*)

2

Kontaktmechanik

Kollisionen von gasgetragenen Mikro- und Nanopartikeln ($0 - 10\mu m$) mit Oberflächen spielen eine wichtige Rolle in einer Vielzahl natürlicher Prozesse und technischer Anwendungen, wie der Agglomeration (31), der Filtration (23), der Probennahme (68) und Oberflächen-Kontamination (3). In diesem Größenregime können Partikel aufgrund dominanter Adhäsions-Kräfte an der Oberfläche anhaften oder, bei hinreichendem Impuls, von dieser abspringen und im umliegenden Gas resuspendiert werden. In der Literatur sind eine Vielzahl von Arbeiten zu diesem Thema dokumentiert, wobei sowohl experimentelle Messungen (8, 13, 14, 16, 34, 35, 36, 83, 84) als auch kontinuumsmechanische Studien (19, 30, 42, 64, 85, 92) des Haft/Abspring-Verhaltens impaktierender Partikel durchgeführt wurden. Die meisten Erkenntnisse zur Wechselwirkung von Aerosol-Partikeln mit Oberflächen wurden von Experimenten an mikronen Partikeln abgeleitet. Da jedoch zumindest eine teilweise Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf sub-mikrone Partikel zu erwarten ist, wird im Folgenden der Stand des Wissens für die Gesamtheit der gasgetragenen Partikel dargestellt.

2.1 Wechselwirkungen von Aerosolpartikeln mit Oberflächen

Bitter (7) betrachtete den Fall einer elastisch deformierbaren, sphärischen Partikel, welche auf einer glatten ebenen Oberfläche impaktiert. Sobald Kontakt zwischen Kugel und Oberfläche besteht, entstehen Spannungen in der Kontaktzone und es kommt zu elastischer Verformung von Partikel und Oberfläche. Die elastische Beschreibung basiert auf der Hertz Theorie (30), welche neben Gleichungen für Kontaktkraft und Verformung

2. KONTAKTMECHANIK

auch Abschätzungen der Kontaktdauer erlaubt (siehe Abschn. 2.2.1.1). Der Einfluss der Energie-Dissipation durch die Entstehung elastischer Wellen in der Kontaktzone wurde durch Hunter (32) untersucht. Die größte Spannung entsteht im Zentrum der Kontaktzone. Wird hier die Festigkeit des Materials überschritten, kommt es zur plastischen irreversiblen Verformung der Partikel, während am Außenrand der Partikel weiter elastische Verformung auftritt. Bitter gab auch Gleichungen zur Ermittlung der Grenzggeschwindigkeit v_y an, ab welcher plastische Deformation auftritt. Üblicherweise setzt plastische Verformung bei relativ kleinen Auftreffgeschwindigkeiten ein, sogar im Bereich der kritischen Geschwindigkeit für Abspringen, v_{cr} (10, 13, 16, 84).

Im plastischen Bereich wird kinetische Energie durch Verformung irreversibel konsumiert und z.B. in Wärme umgewandelt. Durch diese Verformung erfolgt eine Verhärtung in der Kontaktzone, welchen den plastischen Fließdruck Y erhöht (7). Bei einer deutlichen Steigerung der Auftreffgeschwindigkeit v_i kommt es auch zum Erreichen dieses erhöhten Fließdrucks und zu ideal plastischer Verformung der Partikel, gekennzeichnet durch einen konstanten Druck über die gesamte plastische Kontaktzone. Dazwischen fällt im elasto-plastischen Bereich der Druck zu den Kanten der Kontaktzone ab und der mittlere Kontaktdruck steigt mit steigendem v_i (38). Gleichungen zur Berücksichtigung der in der plastischen Zone gespeicherten sekundären elastischen Energie, wurden von Bitter sowie Rogers & Reed (7, 64) entwickelt. Eine Vernachlässigung dieser Energie resultiert in einer Überschätzung des Energieverlusts durch plastische Deformation. Wall et al. (84) verglichen die Modellvorhersagen zur Absprunggeschwindigkeit v_r von Rogers & Reed (64) mit Messungen und fanden, dass diese trotz der Berücksichtigung der sekundären elastischen Energie noch immer kleiner waren als die Messwerte. Gute Übereinstimmung konnte jedoch erzielt werden, wenn zusätzlich der Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit auf die Fließgrenzen berücksichtigt wurde (48). Die genannten Arbeiten beziehen sich auf Kollisionen rechtwinklig (normal) zur Oberfläche. Neben den genannten Parametern ist aber auch der Auftreff-Winkel von entscheidender Bedeutung für den Verlauf der Kollision. Da schräge Stöße nicht im Fokus der Untersuchungen standen, wird auf eine umfangreiche Darstellung der Arbeiten verzichtet. Publierte experimentelle Daten für mikrone Partikel deuten auf eine weitgehende Unabhängigkeit des Restitutionskoeffizienten vom Auftreffwinkel hin (8). Im Hinblick auf die kritische Geschwindigkeit für Abspringen zeigen sich jedoch Abweichungen von der normalen

2.1 Wechselwirkungen von Aerosolpartikeln mit Oberflächen

Impaktion. Abspringen wurde bei schrägen Stößen bereits für Auftreffgeschwindigkeiten kleiner als v_{cr} für den normalen Fall beobachtet. Publierte Haftkriterien basieren auf kritischen Auftreffwinkeln ϕ_{cr} , welche Gebiete des Rollens und Gleitens trennen, welche für die Energiedissipation durch Reibung maßgeblich sind (42, 90).

Die Übertragbarkeit der zitierten Arbeiten auf Nanopartikel konnte aufgrund der schwierigen mess-technischen Erfassung der Kollisionen experimentell noch nicht gezeigt werden. Nanopartikel zeigen andere Eigenschaften, primär aufgrund der Dominanz von Oberflächenkräften. Außerdem stellt die geringe Anzahl und Symmetrie der enthaltenden Moleküle den Kontinuums-Ansatz der mechanischen Beschreibung in Frage. Erkenntnisse zum Kollisionsverhalten von Nanopartikeln basieren daher vor allem auf MD-Simulationen. Jung et al. simulierten Kollisionen von Lennard-Jones-Partikeln aus Argon und Kupfer bestehend aus jeweils 2.899 und 17.789 Molekülen und verglichen die Ergebnisse mit der Hertz und JKR-Theorie (40). Sie fanden, dass im elastischen Bereich die Grenzgeschwindigkeit für plastische Verformung, die maximale Kontaktkraft und der Kontaktradius mit den Modellvorhersagen übereinstimmen, wenn effektive Materialparameter verwendet werden. Die Materialparameter selbst wurden aus den Simulationsergebnissen abgeleitet. Armstrong & Peukert zeigten in Molecular-Statics Simulationen, dass der E-Modul für Nanopartikel kleiner 20nm deutlich unter den Festkörperwert absinkt (2). Während für größere Nanopartikel die Festkörperwerte weniger als 1% von den ermittelten Werten abwichen, zeigten Partikel von 2,5nm bereits ein um 30% reduzierten E-Modul. Über einen weiten Größenbereich zeigt sich demnach jedoch die Gültigkeit von kontinuumsmechanischen Kontaktmodellen und Festigkeitskennwerten.

Neben den klassischen Fragestellungen der Kontaktmechanik, wie Deformationsart, Kontaktkraft und -fläche sowie Adhäsion, erlauben MD-Simulationen auch Einblicke in Aspekte, die der Kontaktmechanik unzugänglich sind. Suri & Dumitrică simulierten Kollisionen von Wasserstoff-passivierten Silizium-Nanopartikeln mit ebenfalls passivierten Silizium-Oberflächen. Für hohe Auftreffgeschwindigkeit oberhalb $1000m/s$ identifizierten sie ein weiteres Regime der Partikelhaftung (73). Der Grund liegt in einer erhöhten Energiedissipation durch eine Phasentransition hin zu einer β -Zinn Struktur. Wie in Abb. 2.1 (a) dargestellt erreichen für Geschwindigkeiten kleiner $1000m/s$ nur wenige Atome die für die Phasentransition notwendige Energie von $4.4eV$. Die Partikel springt von der Oberfläche ohne Anzeichen plastischer Deformation ab. Bei einer

2. KONTAKTMECHANIK

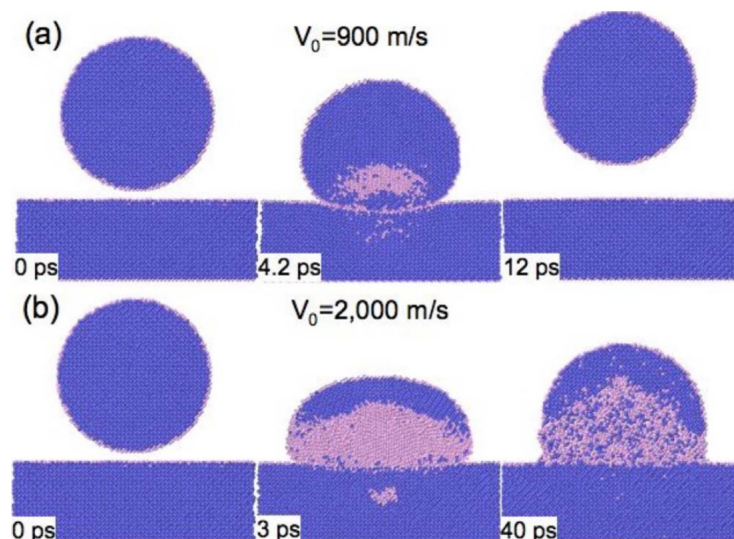


Abbildung 2.1: Impaktion eines Si-Nanopartikels auf eine Si-Oberfläche für den Fall der Absprungung (a) und Anhaftung (b); Rosa Atome weisen eine potentielle Energie größer 4.4 eV auf, ausreichend für eine Phasentransition hin zu einer β -Zinn Struktur (aus (73))

Auftreffgeschwindigkeit von 2000 m/s (Abb. 2.1 (b)) kommt es über einen weiten Teil des Partikelvolumens zur Phasentransition, wobei die kinetische Energie der Partikel konsumiert wird. Die Partikel haftet an der Oberfläche, unter deutlicher plastischer Deformation, an. Han et al. untersuchten Kollisionen von Kupfer-Nanopartikeln im Größenbereich zwischen 1 nm und 15 nm (27). Für die kleinsten betrachteten Partikel wurde ein ultra-elastisches Verhalten, d.h. Restitutions-Koeffizienten größer als Eins, beobachtet. Durch die thermische Eigenschwingung der Oberflächen-Moleküle kann demnach zusätzliche Bewegungsenergie auf die Partikel übertragen werden.

Auf experimenteller Seite finden sich nur wenige Literaturstellen zu Nanopartikeln. Reissaus et al. untersuchten die Haftwahrscheinlichkeit von Nanopartikel bei Hochgeschwindigkeitskollisionen mit unterschiedlichen Target-Materialien (59). Die Al_2O_3 -Partikel mit Größen zwischen 5 nm bis 50 nm bzw. die Kohlenstoffpartikel mit 10 nm bis 20 nm wurden mit etwa 1 km/s auf den Targets impaktiert und zeigten ein teilweises Abspringen bei moderater Haftwahrscheinlichkeit.

Wu & Weber untersuchten die Trockendispergierung und das Abspringen von Aerosol SiO_2 -Nanopartikel-Agglomeraten bei Impaktion in einem ein-stufigen Niederdruckimpaktor (91). Sie fanden eine Abhängigkeit des Abspringverhaltens von der

Struktur der Agglomerate, genauer der Anzahl der Sinter-Bindungen zwischen den Primärpartikeln. Weber & Wu untersuchten die Kontaktaufladung von versinterten Nanopartikeln aus Silber, Platin und Zink nach dem Abspringen und schätzten deren Fließgrenze ab (88). Ayesh et al. bestimmten den normalen Restitutionskoeffizienten von 20nm Bismut-Nanopartikeln indem diese in V-förmige Template impaktierten, welche in einen Silizium-Wafer geätzt wurden (6). Unter Annahme eines tangentialen Restitutionskoeffizienten konnte der normale berechnet werden (siehe auch Abb. 4.1). Ihalainen et al. untersuchten das Fragmentierungs- und Abspringverhalten von TiO_2 Nanopartikel-Agglomeraten bei Impaktion und beobachteten einen Zusammenhang zwischen der Anzahl harter Bindungen und der Haftwahrscheinlichkeit (33). Kuluvainen et al. (45) untersuchten Kontaktaufladung und Haftwahrscheinlichkeit von Kochsalz und Levoglucosan-Partikeln mit einer neuartigen Methode und gaben Parameter zur Berechnung von v_{cr} an. Die in den genannten Studien publizierten experimentellen Daten erlauben in ihrer Gesamtheit derzeit noch keine systematischen Rückschlüsse über das Abspringverhalten von Nanopartikeln und sind teilweise unvalidiert. Die Gültigkeit der Erkenntnisse über das Kollisionsverhalten von mikronen Aerosolpartikel für den sub-mikronen Größenbereich können daher bisher noch nicht geprüft werden.

2.2 Kontinuumsmechanik des Kontaktes

Das Abspringverhalten von Partikeln wird durch den Restitutionskoeffizienten, e , das Verhältnis der Abspring- zur Auftreffgeschwindigkeit, definiert. Der Restitutionskoeffizient ist ein Maß für die während des Kontaktes stattfindende Energiedissipation im Bezug zur anfänglichen kinetischen Energie einer Partikel. Der Restitutionskoeffizient kann für die Geschwindigkeitskomponenten normal (senkrecht) oder tangential (waagrecht) zur Oberfläche definiert werden. Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem senkrechte Stöße behandelt werden, ist im Folgenden immer der normale Restitutionskoeffizient gemeint. Es existiert eine Vielzahl von Mechanismen der Energiedissipation: plastische Verformung, Reibung, Adhäsion oder Wärme. Außerdem kann Energie durch die Erzeugung elastischer Wellen im Target dissipiert werden, wodurch diese beim Abspringen nicht wieder zur Verfügung steht. Ist die zum Abspringen verfügbare potentielle Energie einer Partikel durch Dissipation unter den zum Überwinden des durch Adhäsion

2. KONTAKTMECHANIK

erzeugten Potentialwalls nötigen Wert gefallen, kann die Partikel sich nicht von der Oberfläche lösen und bleibt an ihr haften (13). Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass Partikel unterhalb einer bestimmten Auftreffgeschwindigkeit v_i an Oberflächen anhaften (8, 13, 84). Diese Geschwindigkeit wird als kritische Geschwindigkeit, v_{cr} , bezeichnet. Die kritische Geschwindigkeit kann auf Grundlage der Energieerhaltung unter Berücksichtigung von Energiedissipation mittels des Restitutionskoeffizienten, e , definiert werden, nach welcher die kinetische und potentielle Energie, KE und E vor und nach der Kollision gleich sein müssen (13). Unter potentieller Energie wird hier die Tiefe des Partikel-Oberflächen-Potentialtopfs verstanden, welche sich während der Kollision durch Kontaktaufladung oder Deformation von Partikel und Target ändern kann.

$$KE_{nr} + E_{nr} = (KE_{ni} + E_{ni}) \cdot e^2 \quad (2.1)$$

wobei die Indizes i und r jeweils die Phasen der Annäherung und des Abspringens kennzeichnen. Durch Ersetzen von kinetischer Energie durch Partikel-Masse und -geschwindigkeit erhält man:

$$\frac{v_{nr}}{v_{ni}} = \left(e^2 - \frac{E_{nr} - E_{ni} \cdot e^2}{mv_{ni}^2/2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Die Grenze zwischen Anhaften und Abspringen tritt auf wenn KE_{nr} gerade Null wird. Hierdurch erhalten wir die kritische Geschwindigkeit:

$$v_{cr} = \left[\frac{2}{me^2} (E_r - e^2 E_i) \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

Es müssen zwei spezielle Fälle der obigen Gleichung unterschieden werden. Die potentielle Energie des Systems wird für feine Aerosolpartikel durch die wirkenden Adhäsionskräfte bestimmt. Im Falle einer ideal elastischen Kollision sind die Adhäsionskräfte in der Phase der Annäherung und des Abspringens gleich. Folglich sind auch die Adhäsionsenergien betragsmäßig gleich, d.h. $E_r = E_i = E$. Gleichung (2.3) wird in diesem Fall angenähert durch:

$$v_{cr} = \left(\frac{2E}{m} \frac{1 - e^2}{e^2} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

Im zweiten Fall kommt es durch bleibende plastische Verformung zur Bildung eines bleibenden Kontaktkreises auf der Partikel. Die Adhäsionsenergie in der Phase des

Abspringen wird hierdurch erhöht. Ist $E_i \ll E_r$ kann Gleichung (2.3) geschrieben werden als:

$$v_{cr} = \left(\frac{2E_r}{me^2} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Zur Ermittlung der potentiellen Energien und der Berechnung von e müssen die Adhäsions-Kräfte und die Energieverluste bekannt sein. Die Kontaktmechanik stellt für viele Einzelfälle Lösungen bereit, die im Folgenden zusammengefasst sind. Aufgrund der Vielzahl publizierter Kontaktmodelle wird im Rahmen dieser Arbeit auf eine vollständige Darstellung verzichtet. Ein umfassender Überblick findet sich in (77), indem allein 20 Kontaktmodelle für Nanopartikel dokumentiert sind. Im Folgenden sollen die Grundlagen der Kontaktmechanik auf das Wesentliche reduziert dargestellt und anhand eines die wichtigsten Einflüsse umfassenden Kontaktmodells erläutert werden (78).

2.2.1 Kontaktkräfte und Deformation

Kontinuumsmechanische Kontaktmodelle setzen i.d.R. voraus, dass die Partikel ideal kugelförmig und glatt sind, sowie aus homogenem und isotropem Material bestehen. Im mikronen Größenbereich erfüllen reale Partikel diese Voraussetzungen kaum, jedoch wurde in vielen Arbeiten gezeigt, dass die Gesetze der Kontaktmechanik auch auf irreguläre Partikel mit hinreichender Genauigkeit anwendbar sind. Im Bereich der Nanopartikel bilden viele Partikel die Idealisierungen bedingt durch die Herstellungsmethodik besser ab. Durch ein Sintern von Agglomeraten entstehen häufig relativ sphärische Partikel, deren inneres Gefüge als homogen angenommen werden kann.

Das mechanische Verhalten von Partikeln unter Druckbeanspruchung lässt sich in drei grundlegende Deformations-Zustände einteilen: elastisch, elasto-plastisch und ideal plastisch. Die kontinuumsmechanische Beschreibung dieser Zustände ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

2.2.1.1 Hertz'scher Kontakt

Die Beschreibung des Spannungsfeldes, die den elastischen Kontakt einer Kugel mit einem unendlich ausgedehnten Halbraum wiedergibt, geht zurück auf Hertz (30). Neben der Druckverteilung in der Kontaktfläche wurden auch Ausdrücke für den Kon-

2. KONTAKTMECHANIK

taktkreisradius und die Druckkraft hergeleitet. Das Spannungsfeld ist rotationssymmetrisch um die Hauptbelastungsachse, wobei der maximale Druck p_m im Zentrum der Kontaktfläche auftritt. Grundlage für die Beschreibung der Kontaktkräfte ist die sog. Halbraumnäherung in der angenommen wird, dass die Steigung der kontaktierenden Oberflächen im Kontaktgebiet und der relevanten Umgebung viel kleiner als 1 sind, so dass die Oberflächen in erster Näherung eben sind. Unter dieser Näherung kann die Druckverteilung des Hertz'schen Kontaktes geschrieben werden als (58):

$$p = p_m \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2} \quad (2.6)$$

wobei die Laufvariable r kleiner dem Kontaktkreisradius a zu setzen ist (siehe Abb. 2.2).

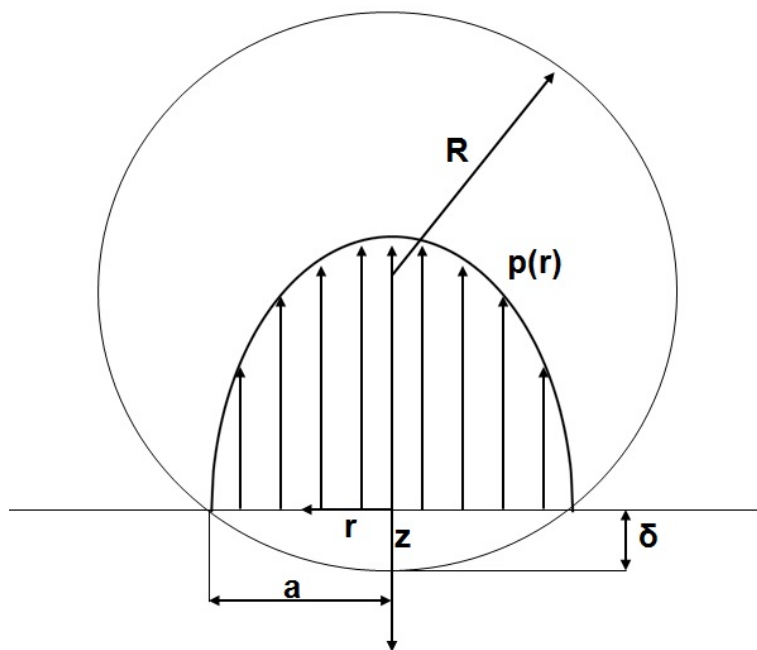


Abbildung 2.2: Eine elastische Kugel im Kontakt mit einem starren Halbraum

Unter der Annahme sehr kleiner Deformationen ist der Kontaktradius gegeben durch:

$$a^2 = R\delta \quad (2.7)$$

mit dem Kugelradius R und der Interferenz zwischen Kugel und Halbraum δ . Die

Normalkraft ist gegeben durch:

$$F = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} \delta^{3/2} \quad (2.8)$$

mit dem Elastizitätsparameter E^* :

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.9)$$

Der maximale Druck im Mittelpunkt der Kontaktfläche ist gegeben durch (2.10) und entspricht dem 1,5-fachen des mittleren Kontaktdrucks:

$$p_m = \frac{2}{\pi} E^* \left(\frac{\delta}{R} \right)^{1/2} = \frac{3}{2} \bar{p} = \frac{3}{2} \frac{F}{2\pi a^2} = \frac{E^* a}{\pi R} \quad (2.10)$$

Weiterhin ergibt sich die potentielle Energie E_e der elastischen Deformation:

$$E_e = \frac{8}{15} E^* R^{1/2} \delta^{5/2} \quad (2.11)$$

Durch Bilanzierung der kinetischen Energie einer Partikel mit der Geschwindigkeit v_0 mit Gl. (2.11) erhält man für die maximale Interferenz bei einem Stoß einer elastischen Partikel mit einem starren Halbraum unter Vernachlässigung der Adhäsion:

$$\delta_{max} = 1.09 \cdot \pi^{2/5} \cdot R \cdot \rho_p^{2/5} \cdot v_i^{4/5} \cdot E^{*-2/5} \quad (2.12)$$

Die Kontaktzeit des elastischen Stoßes ist gegeben durch:

$$t_{el} = 2.87 \left[\frac{4\pi R^2 \rho_p}{3v_0 E^{*2}} \right]^{1/5} \quad (2.13)$$

Die gegebenen Gleichungen für den Kontakt einer elastischen Partikel mit einem starren Halbraums gelten ebenfalls für den Kontakt zweier elastischer Körper, wenn ein modifizierter Elastizitätsparameter verwendet wird:

$$\frac{1}{E_{P-H}^*} = \frac{1 - \nu_P^2}{E_P} + \frac{1 - \nu_H^2}{E_H} \quad (2.14)$$

mit den Indizes P und H für die mechanischen Kennwerte von Partikel und Halbraum.

2. KONTAKTMECHANIK

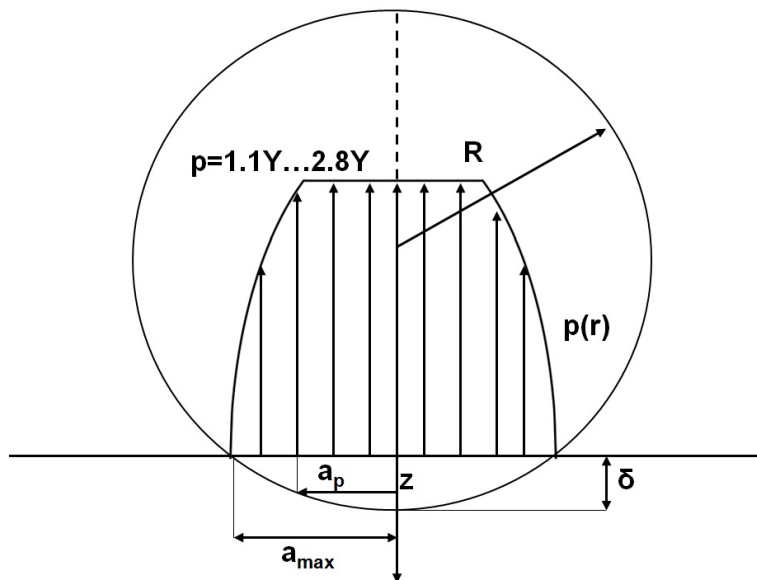


Abbildung 2.3: Eine elasto-plastische Kugel im Kontakt mit einem starren Halbraum

2.2.1.2 Elasto-plastischer Kontakt

Übersteigt die Druckkraft im Zentrum der Kontaktfläche die Fließgrenze des Materials, kommt es zu irreversibler plastischer Verformung. Dies ist der Fall, wenn der mittlere Kontaktdruck das 1.1-fache des Fließdruckes Y übersteigt (38, 76). Durch die plastische Deformation kommt es im Zentrum der Kontaktfläche zur Ausbildung einer irreversiblen Abplattung, dem plastischen Kontaktkreis mit dem Radius a_p . Innerhalb von a_p ist der Kontaktdruck konstant und nimmt Werte zwischen $1.1Y$ und $2.8Y$ an.

Am Rand der Kontaktfläche kommt es parallel zu elastischer Verformung (siehe Abb. 2.3). Die gesamte Kontaktfläche ist gegeben durch (78):

$$\pi a_{max}^2 = 2\pi R\delta + \pi a_y^2 = \pi (a_p^2 + a_y^2) \quad (2.15)$$

wobei a_y dem elastischen Kontaktkreis beim Erreichen der Fließgrenze entspricht. Das Deformationsverhalten im elasto-plastischen Bereich kann durch den Kontaktparameter $3E^*a/4YR$ beschrieben werden. Nach Gl. (2.10) ist der normierte Druck in der Kontaktfläche P_m/Y diesem Parameter direkt proportional. Der elasto-plastischen Bereich

wird beschrieben durch:

$$\frac{p_m}{Y} = C_1 \ln \left(\frac{E^* a_{max}}{Y R} \right) + C_2 \quad (2.16)$$

mit den Konstanten C_1 und C_2 . Die Konstanten ergeben sich aus den Grenzen zum elastischen und ideal-plastischen Bereich zu 0.47 und 0.63. Der Verlauf der Druckkraft über dem Kontaktparameter ist in Abb. 2.4 dargestellt.

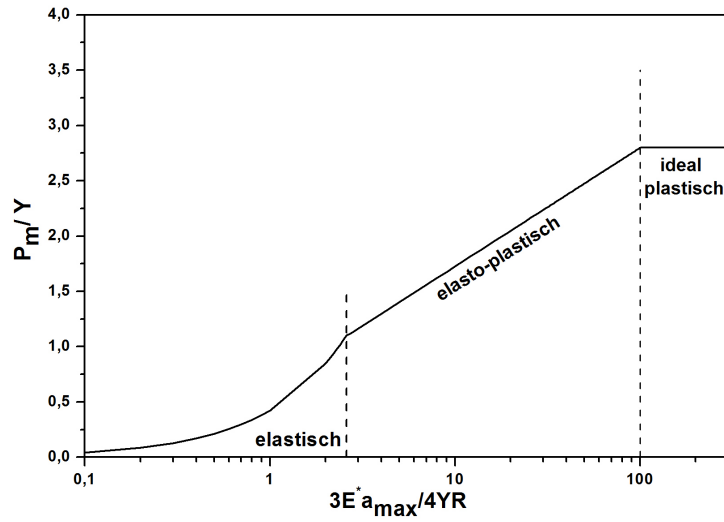


Abbildung 2.4: Normierter Kontaktdruck über dem Kontaktparameter $E^* a_{max}/Y R$ nach (78)

2.2.1.3 Ideal plastischer Kontakt

Übersteigt die Druckspannung in der Kontaktfläche eine bestimmte Grenze, beginnt die ideal plastische Deformation. Dies ist etwa der Fall, wenn der Kontaktparameter Werte größer 100 annimmt. Nach Johnson (38) ist dieser Druck gegeben durch:

$$\bar{p} = 2.8Y \quad (2.17)$$

Die Druckverteilung während der plastischen Verformung ist in jedem Punkt der Kontaktfläche gleich und der elastische Anteil verschwindet. Der Kontaktkreisradius bei plastischer Verformung ergibt sich zu (89):

$$a_p^2 = 2R\delta \quad (2.18)$$

2. KONTAKTMECHANIK

Kann die Fließspannung als konstant angenommen werden, ist die Kontaktkraft gegeben durch:

$$F_{pl} = 2\pi R(2.8Y)\delta \quad (2.19)$$

Die für die plastische Deformation aufgewendete Energie ergibt sich zu:

$$E_{pl} = \pi \int_0^\delta p \cdot a_p^2 d\delta \quad (2.20)$$

Im Gegensatz zur elastischen Verformung ist die für die Deformation aufgewendete Energie irreversibel und damit für den Stoßvorgang verloren. Die maximale Interferenz bei einem Stoß mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 ergibt sich zu:

$$\delta_{max} = 2Rv_0 \sqrt{\frac{1}{6} \frac{\rho_p}{Y}} \quad (2.21)$$

2.2.2 Adhäsion

Für die Adhäsionskräfte sollen hier nur die van-der-Waalschen Wechselwirkungen betrachtet werden. Diese existieren zwischen allen elektrisch neutralen Atomen oberhalb eines Abstandes von einem Atomdurchmesser. Diese relativ schwachen und schnell mit dem Abstand abfallenden Wechselwirkungskräfte existieren zwischen beliebigen Körpern. In vielen technischen Anwendungen spielen sie eine wesentliche Rolle, besonders jedoch in mikroskopischen Systemen. Da Volumen- und Oberflächenkräfte verschieden skalieren, werden Adhäsionskräfte für sehr kleine Teilchen grundsätzlich dominant gegenüber den Massenkraften. Über das letzte Jahrhundert wurden unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Adhäsionskräfte entwickelt, welche vorerst in einem scheinbaren Widerspruch zueinander standen. Dieser wurde aufgeklärt durch die Arbeiten von Tabor (74), welcher zeigte, dass die unterschiedlichen Modelle nur unterschiedliche Extremfälle des gleichen Problems darstellen. Die wichtigsten Modelle sind in den folgenden Abschnitten kurz zusammengefasst.

2.2.2.1 Bradley-Hamaker Modell (BH)

Das Bradley-Hamaker Modell ist das einfachste und verbreitetste Modell zur Beschreibung der attraktiven Wechselwirkungskräfte kohäsiver Partikel. Es beschreibt die van der Waalsche Wechselwirkung zwischen zwei starren Kugeln (9). Die Art des Kontaktes ist demnach ein Punktkontakt und die Ausbildung der eigentlichen Kontaktfläche wird

vernachlässigt. Auch eine zusätzliche Beladung des Kontaktes, wie sie bei der Impaktion auftritt, wird nicht berücksichtigt. Die Adhäsionsenergie zwischen einem Halbraum und einer Kugel mit Durchmesser d_p im Abstand Z_0 ist gegeben durch:

$$E_{ad} = -\frac{A_H}{12} \left[\frac{d_p}{Z_0} + \frac{d_p}{d_p + Z_0} + 2 \ln \left(\frac{Z_0}{d_p + Z_0} \right) \right] \quad (2.22)$$

wobei A_H die Hamaker-Konstante bezeichnet. Diese liegt typischerweise in der Größenordnung zwischen 10^{-19} bis $10^{-20} J$. Geht $Z_0 \rightarrow 0$ und ist $Z_0 \ll d_p$ vereinfacht sich Gl. (2.22) zu:

$$E_{ad} = -\frac{A_H d_p}{12 Z_0} \quad (2.23)$$

Die Voraussetzung $Z_0 \ll d_p$ ist für Nanopartikel i.d.R. nicht erfüllt. Die Hamaker-Konstante zwischen Partikel und Oberfläche ist näherungsweise gegeben durch:

$$A_H = \sqrt{A_S \cdot A_P} \quad (2.24)$$

wobei die Indizes s und p jeweils Oberfläche und Partikel kennzeichnen.

2.2.2.2 Johnson-Kendall-Roberts Modell (JKR)

Johnson, Kendall and Roberts entwickelten basierend auf der Hertz Theorie das JKR Modell (37). Im Gegensatz zum BH Modell berücksichtigt dieses die Abhängigkeit der Adhäsionsenergie von der Kontaktfläche zweier elastischer kontaktierter Körper. Messungen an realen adhäsiven Körpern zeigten, dass die sich zwischen zwei Körpern ausbildende Kontaktfläche signifikant größer ist, als vom Hertz Modell vorhergesagt. Das JKR Modell berücksichtigt die Effekte der Adhäsionsenergie und der Kontaktkraft innerhalb der Kontaktfläche. Die Adhäsionsenergie errechnet sich wie folgt:

$$E_{ad} = -\Delta\gamma \cdot \pi a^2 \quad (2.25)$$

Der Kontaktkreisradius ist gegeben durch:

$$a^3 = \frac{4R^*}{3E^*} \left(F + 3\Delta\gamma\pi R^* + \sqrt{6\Delta\gamma\pi R^* F + (3\Delta\gamma\pi R^*)^2} \right) \quad (2.26)$$

Die Differenz der Oberflächenenergien vor und nach dem Kontakt $\Delta\gamma$ ist gegeben durch:

$$\Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.27)$$

2. KONTAKTMECHANIK

γ_1 und γ_2 bezeichnen die Oberflächenenergien der unkontaktierten Oberflächen, welche Stoffparameter sind. γ_{12} bezeichnet die Oberflächenenergie im Kontakt und nimmt für ideal glatte Oberflächen des gleichen Materials den Wert Null an. Gl. (2.26) geht in die Lösung nach Hertz über, wenn $\Delta\gamma = 0$. Da die Adhäsionsenergie eine Konsequenz der van der Waalschen Wechselwirkung darstellt, sind Oberflächenenergie und Hamaker-Konstante verknüpft durch:

$$\Delta\gamma = \frac{A_H}{12\pi Z_0^2} \quad (2.28)$$

Durch die attraktiven Kräfte zwischen zwei Körpern verschwindet der Kontaktradius auch dann nicht, wenn der Kontakt nicht belastet wird. Interessanterweise ist die Haftkraft unabhängig von den mechanischen Kenngrößen der Körper:

$$F_H = -\frac{3}{2}\Delta\gamma\pi R^* \quad (2.29)$$

2.2.2.3 Derjaguin-Muller-Toporov Modell (DMT)

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Adhäsion geht zurück auf Derjaguin, Muller und Toporov, welche im Gegensatz zum JKR Model auch die van-der-Waals'schen Wechselwirkungen der kontaktierten Körper in der Kontaktzone berücksichtigten. Ein Schwachpunkt des Models ist die Vernachlässigung der Deformation außerhalb der Kontaktzone (53). Die Haftkraft und der Kontaktradius sind gegeben durch:

$$a^3 = \frac{3R^*}{4E^*} (F + 2\Delta\gamma\pi R^*) \quad (2.30)$$

$$F_H = 2\Delta\gamma\pi R^* \quad (2.31)$$

2.2.2.4 Tabor-Koeffizient

Der Widerspruch zwischen den einzelnen Modellen konnte aufgelöst werden durch die Arbeit von Tabor (74). Dieser zeigte, dass die Modelle nur Lösungen für unterschiedliche Werte des Tabor Parameters, Ta , sind. Der Tabor Parameter ist das Verhältnis der elastischen Verschiebung der Oberflächen zu der effektiven Reichweite der Oberflächenkräfte:

$$Ta = \frac{(R^*)^{\frac{1}{3}}(\Delta\gamma)^{\frac{2}{3}}}{Z_0(E^*)^{2/3}} \quad (2.32)$$

Für $Ta \ll 1$ sind BH und DMT Model zu verwenden, für $Ta \gg 1$ das JKR Model. Eine umfangreiche Einteilung der Modelle findet sich in (39). Es lässt sich festhalten, dass die JKR Theorie für weiche adhäsive Materialien gilt, während das DMT Model auf harte Materialien mit kleiner Oberflächenenergie anzuwenden ist.

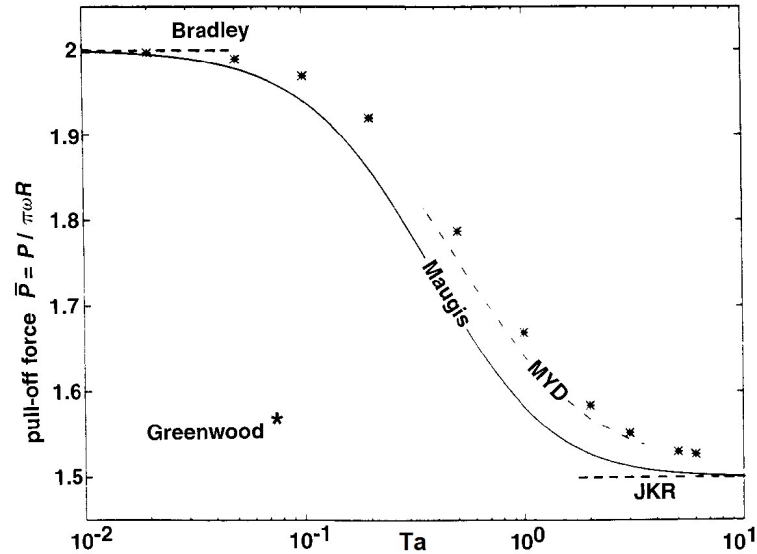


Abbildung 2.5: Änderung der Haftkraft mit dem Tabor-Parameter (adaptiert von (39))

2.2.3 Kontaktmodell für elasto-plastische Stöße adhäsiver Partikel

Im Folgenden soll als Grundlage für die Diskussion ein umfangreiches, jedoch noch übersichtliches Kontaktmodell von Tsai et al. vorgestellt werden (78). Das Modell macht folgende Annahmen:

- Die Partikel ist weicher als die Oberfläche
- Die Oberflächenrauigkeit kann als gleichmäßig verteilte Halbkugeln mit gleichen Radien aufgefasst werden.
- Partikel und Oberfläche sind elektrisch ungeladen vor der Kollision
- Die Oberflächenenergie ändert sich nicht mit der Größe der Kontaktfläche
- Die Kollision ist rechtwinklig (normal) zur Oberfläche

2. KONTAKTMECHANIK

Das Modell berücksichtigt elastische, elasto-plastische und ideal-plastische Deformation sowie den Einfluss von Adhäsionskräften und Oberflächenrauigkeiten. Die Energie der Partikel vor der Kollision E_{k1} wird durch den Stoß in Verformungsenergie und Adhäsionsenergie umgewandelt und teilweise als kinetische Energie beim Abspringen E_{k2} zurückgewonnen:

$$E_{k1} = E_{k2} + E_{cs} + E_p + E_{asp} \quad (2.33)$$

mit der Adhäsionsenergie E_{cs} , der plastischen Verformungsenergie E_p und der Energie zum Abplatten der Oberflächenrauigkeiten E_{asp} . Letztere drei definieren demnach die Energieverluste des Stoßes. Die Abspringgeschwindigkeit v_r kann folglich geschrieben werden als:

$$v_r = \sqrt{v_i^2 - \frac{2(E_p + E_{cs} + E_{asp})}{m}} \quad (2.34)$$

Die kritische Geschwindigkeit ist gegeben durch:

$$v_{cr} = \sqrt{\frac{2(E_p + E_{cs} + E_{asp})}{m}} \quad (2.35)$$

Für Stöße sphärischer Partikel mit Oberflächen kann die Grenzgeschwindigkeit, oberhalb derer plastische Verformung einsetzt ($p_m \geq 1.1Y$), durch Bilanzierung der Gl. (2.11+2.10) mit der kinetischen Energie KE_{ni} erfolgen zu:

$$v_{Y1} = 0.553\pi^2 \frac{Y^{5/2}}{\rho^{1/2}(E^*)^2} \quad (2.36)$$

Für v_i kleiner v_{Y1} ist der Kontakt rein elastisch. Energieverluste treten nur durch Adhäsion auf und sind gegeben durch die JKR Theorie entsprechend der Gl. (2.25). Für Werte von $v_i \geq v_{Y1}$ kommt es zu plastischer Verformung. Die elastische Energie bleibt in diesem Bereich gespeichert:

$$E_e = \frac{8}{15} \frac{a_Y^5 E^*}{R^2} \quad (2.37)$$

Der Kontaktkreisradius beim Einsetzen plastischen Fließens ist gegeben durch:

$$a_y = \frac{3}{4} \frac{1.1Y\pi R}{K} \quad (2.38)$$

Die Energie die in der plastisch verformten Zone gespeichert wird, ist gegeben durch:

$$E_{pe} = 0.5\delta(1.1Y)\pi a_p^2 = 0.55\pi Y \frac{a_y^2}{2R} (a_{max}^2 - a_y^2) \quad (2.39)$$

Die durch plastische Verformung verlorene Energie ergibt sich aus Gl. (2.20). Zusätzlich wird Energie durch das Abplatten von Oberflächenrauigkeiten konsumiert. Unter der Annahme gleichmäßig verteilter Halbkugeln mit dem Radius r_{asp} , kann die zur Abplattung benötigte Energie berechnet werden zu:

$$E_{asp} = Y \left(\frac{2}{3} \pi r_{asp}^3 \right) n_{asp} (\pi a_{max}^2) \quad (2.40)$$

wobei n_{asp} die Anzahl der Erhebungen pro Einheitsfläche bezeichnet. Die Lösung des Kontaktproblems erfordert daher die Lösung der Energiebilanz:

$$E_{k1} = \frac{1}{2} m v_i^2 = E_e + E_{pe} + E_{cs} + E_p + E_{asp} \quad (2.41)$$

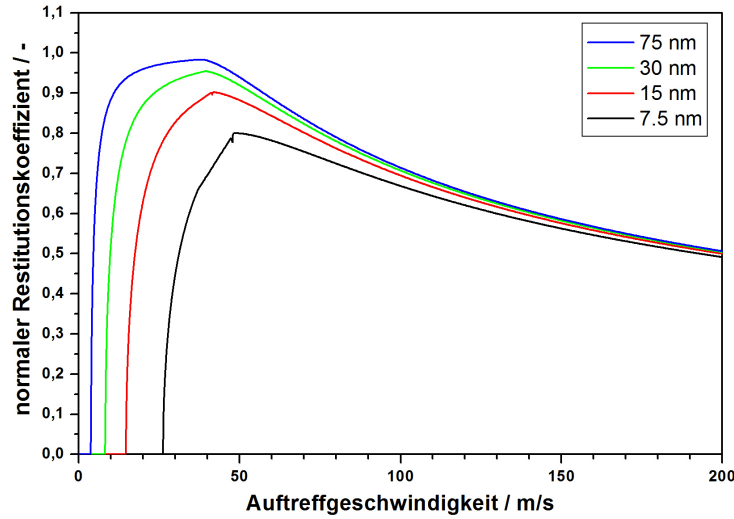


Abbildung 2.6: Normaler Restitutionskoeffizient vs. v_i für Silber-Nanopartikel unterschiedlicher Größe

Aufgrund des komplexen Zusammenhangs zwischen P_m und a_{max} bedarf es zur Lösung dieser Energiebilanz i.d.R. numerischer Methoden. Zur Veranschaulichung des Kontaktmodells ist die Lösung für die Kollision von Silber-Partikeln mit einer ideal glatten Oberfläche in den Abb. 2.6-2.8 dargestellt. Für eine Silber-Partikel von 75nm Durchmesser ermittelten Weber & Wu durch Untersuchungen der Kontaktaufladung (siehe Abschn. 5.1) einen Fließdruck, Y , von etwa $10GPa$, welcher als Grundlage für die Berechnungen diente (88). Die sonstigen mechanischen Parameter wurden mit

2. KONTAKTMECHANIK

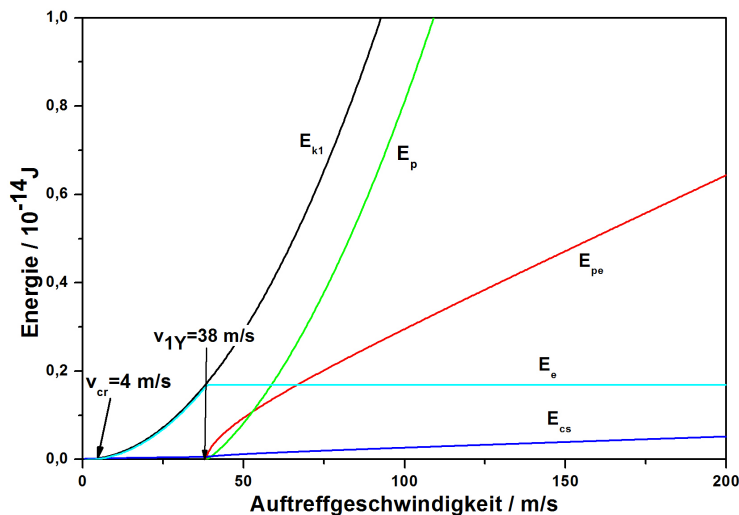


Abbildung 2.7: Energien vs. v_i für die Kollision einer 75nm Silber-Nanopartikel

Festkörper-Werten abgeschätzt ($E = 103.6\text{GPa}$, $\nu = 0.367$) die Oberflächenenergie γ wurde mit 0.5J/m^2 abgeschätzt.

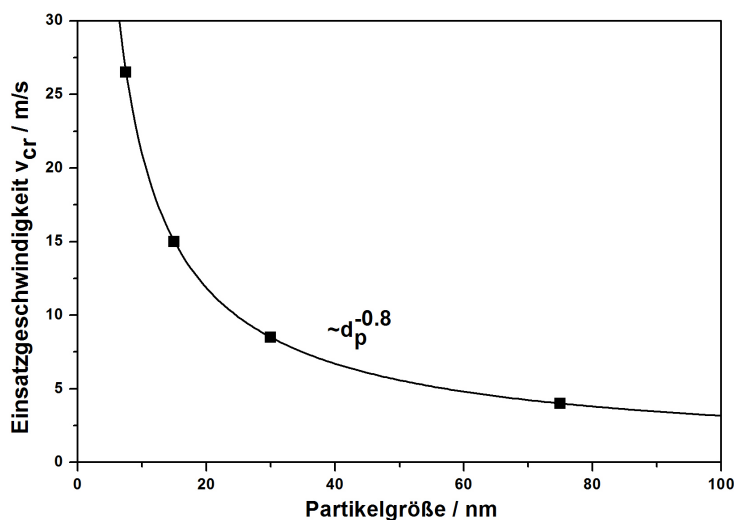


Abbildung 2.8: Einsatzgeschwindigkeit für Abspringen vs. d_p

Der normale Restitutionskoeffizient für Silber-Nanopartikel mit Durchmessern zwischen $7.5\text{nm} - 75\text{nm}$ ist in Abb. 2.6 dargestellt. Von kleinen v_i -Werten kommend steigt e_n erst steil an und erreicht ein Maximum um anschließend mit $v_i^{-0.5}$ abzufallen. Mit sinkender Partikelgröße steigt die Einsatzgeschwindigkeit für Abspringen, v_{cr} , aufgrund

des steigenden Einflusses der Adhäsionskräfte an, bis plastisches Fließen einsetzt. Da die Grenzggeschwindigkeit für plastische Verformung v_{Y1} nach Gl. (2.36) unabhängig von der Partikelgröße ist, sinkt der absolute Wert des Maximums und die Kurve verläuft mit abnehmender Partikelgröße insgesamt flacher.

Die Abhängigkeit des Restitutionskoeffizienten von v_i wird verständlich bei Betrachtung der einzelnen Energieanteile, welche für die $75nm$ Silber-Partikel in Abb. 2.7 dargestellt sind. Unterhalb von v_{1Y} verläuft die Kollision rein elastisch. Bis zum Erreichen von v_{cr} dominiert die Adhäsionskraft E_{cs} die kinetische Energie und die Partikel haftet an. Aufgrund der hohen mechanischen Steifheit der Partikel sind die Kontaktflächen in diesem Bereich relativ klein. Beim Erreichen von v_{cr} wird $(E_e - E_{cs})$ positiv und die Partikel springt ab. Beim Erreichen von v_{Y1} wird E_e konstant und in der plastischen Zone wird weitere Energie elastisch gespeichert, wie durch den Anstieg von E_{pe} zu erkennen. Mit zunehmendem v_i wird ein immer größerer Teil von E_{k1} durch plastische Verformung konsumiert, die Verluste durch Adhäsion hingegen verlieren zunehmend an Bedeutung. Der Einfluss der Partikelgröße auf v_{cr} ist in Abb. 2.8 dargestellt.

2. KONTAKTMECHANIK

3

Annäherungsphase

Der wichtigste Parameter zur Beschreibung einer Kollision von Aerosolpartikeln mit Oberflächen ist die Auftreffgeschwindigkeit, v_i . Als v_i wird in diesem Zusammenhang die rein ballistische Bewegung der Partikel vor dem Wirken von Adhäsionskräften in direktem Kontakt mit der Oberfläche definiert. Die wahre Geschwindigkeit der Partikel beim Einsetzen des physischen Kontakts zwischen Partikel und Oberfläche kann dabei erheblich größer sein (siehe Abb. 1.1). Aufgrund der gegebenen Längen und Größenmaße ist die Erfassung von v_i eine messtechnische Herausforderung. In publizierten Arbeiten zu Kollisionen größerer Aerosolpartikel ($> 1\mu m$) kamen zur Bestimmung der Auftreffgeschwindigkeit unterschiedliche Systeme zum Einsatz. In der Regel wurden Partikeldetektoren in geeigneter Weise mit Impaktoren verbunden, in welchen die eigentliche Partikelbeschleunigung und Kollision realisiert wurden. Dahneke (13, 14) verwendete zwei Lichtschranken und Flugzeitanalyse zur Messung der Auftreff- und Abspringgeschwindigkeit von $1.27\mu m$ Latexpartikeln nach Kollisionen mit polierten Silizium-Oberflächen. Roger & Reed (64) verwendeten ein Stroboskop und eine Hochgeschwindigkeitskamera zur Messung der Einsatzgeschwindigkeit für Abspringen. Wall et al. (84) benutzten Laser-Doppler-Anemometrie zur Erfassung von Auftreff- und Abspringgeschwindigkeit von Ammonium-Fluorescein-Partikeln. John & Sethi (36) kombinierten einen optischen Partikelzähler mit einem Impaktor zur Messung der Einsatzgeschwindigkeit für Abspringen von Ammonium-Fluorescein-Partikeln.

Keines dieser Verfahren ist zur messtechnischen Erfassung der Geschwindigkeit von Nanopartikeln geeignet. Optische Messmethoden können für Nanopartikel aufgrund des geringen Streuquerschnittes in der Regel nicht adaptiert werden, da sie Licht im

3. ANNÄHERUNGSPHASE

Rayleigh-Bereich streuen, in welchem die Streulichtintensität mit der 6. Potenz mit dem Partikeldurchmesser abfällt. Herkömmliche kommerzielle Aerosolspektrometer können bereits unterhalb von $200nm$ die geringen Streulicht-Intensitäten nicht mehr detektieren. Auch können Verfahren zur künstlichen Vergrößerung der Partikel, wie sie in Kondensations-Kern-Partikel-Zählern Anwendung finden, nicht übernommen werden, da sie die mechanischen und dynamischen Eigenschaften der Partikel verfälschen würden. Es bestehen jedoch Ansätze den Messbereich herkömmlicher Messverfahren in den Bereich der Nanopartikel zu erweitern. Vamos & Jani (82) beschreiben die Möglichkeit der gleichzeitigen Messung von Partikelgröße und Geschwindigkeit von Einzelpartikeln durch ein Nano-LDA-System bis zu Partikelgrößen von nur $50nm$, durch eine Auswertung von nur wenigen Photonen pro Transit durch Fourier-Transformation und Auto-Korrelation. Das System befindet sich derzeit im Teststadium. Ein erfolgreicher Einsatz eines solchen Systems zur Messung der Abspringgeschwindigkeit könnte jedoch nur im Hochvakuum erfolgen, da aufgrund der extrem kleinen Stopp-Distanzen der Partikel die Messung sonst sehr nah (einige $10\mu m$) an der Oberfläche erfolgen müsste. Die geometrischen Restriktionen beim Einsatz von LDA Systemen zur Untersuchung von Nanopartikel-Wand-Kollisionen zeigten sich bereits bei der Anwendung herkömmlicher Laser-Doppler-Anemometer (LDA). Reuter-Hack et al. (62) nutzten ein solches System zur Erfassung der Geschwindigkeit impaktierender $1\mu m$ PSL Partikel und $0.4\mu m$ Kohlenstoff-Nanopartikel-Agglomerate in einem ein-stufigen Niederdruckimpaktor. Der geringste realisierbare Abstand zum Kollisions-Target betrug dabei einen Millimeter, weshalb der wichtigste Teil der Partikelabscheidung, die Verzögerung in direkter Nähe zum Target, für die Messmethode unzugänglich blieb. Weitere Ansätze zur Bestimmung von v_i basieren auf der Niederdruckimpaktion, welche Gegenstand des folgenden Abschnitts ist.

3.1 Niederdruckimpaktion

Ein ein-stufiger Niederdruckimpaktor, wie er erstmals in (18) beschrieben wurde, besteht im Wesentlichen aus einer kritischen Düse, welche den Aerosolmassenstrom in den Impaktor festlegt, und einer Beschleunigungsdüse, welche den Aerosolstrom rechtwinklig zur Impaktionsplatte beschleunigt, wie in Abb. 3.1 dargestellt. An der Impaktionsplatte wird der entstehende Aerosol-Jet scharf umgelenkt. Das durch die kritische

3.1 Niederdruckimpaktion

Düse tretende Aerosol expandiert schlagartig von Umgebungsdruck in das Grobvakuum und erreicht dabei Gasgeschwindigkeiten im Hyperschall-Bereich. Um definierte Strömungsbedingungen zu gewährleisten, wurde der Abstand zwischen der kritischen und beschleunigenden Düse in den Experimenten auf Basis von CFD-Simulationen so gewählt, dass das Aerosol einen laminaren Strömungszustand annehmen kann, bevor es in die Beschleunigungsdüse eintritt. Den fundamentalen Arbeiten von Marple für atmosphärische Impaktoren folgend (50), werden die wesentlichen geometrischen Abmessungen des Impaktors wie folgt bezeichnet: D bezeichnet den Düsendurchmesser, H die Düsenhalslänge und L den Abstand zwischen Düse und Platte.

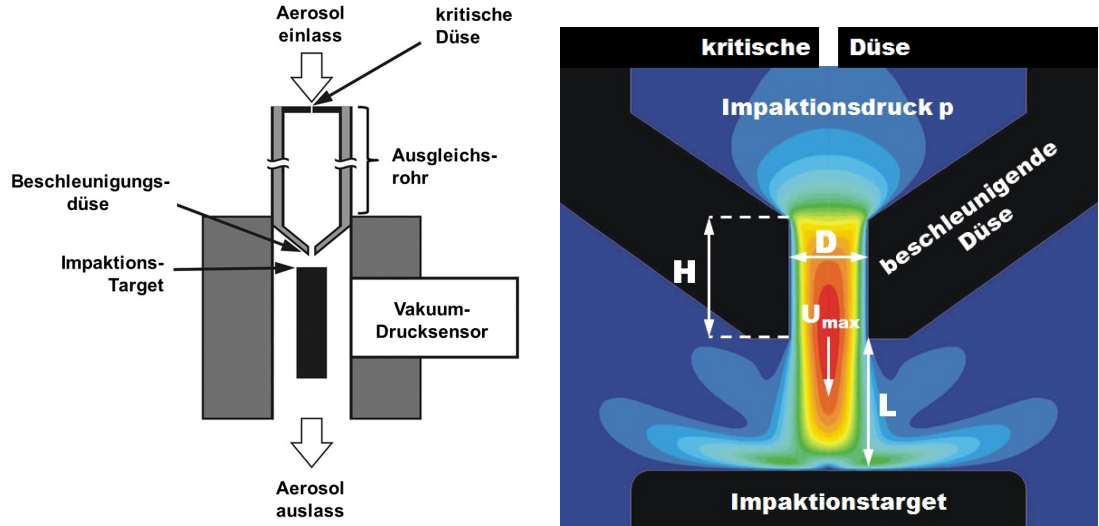


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines ein-stufigen Niederdruckimpaktors

Das Abscheideverhalten von Partikeln in Umlenkströmungen wird klassischerweise durch die sog. Stokes-Zahl charakterisiert. Der Ähnlichkeitsparameter gibt das Verhältnis der Trägheitskraft F_i zur Reibungskraft F_d an und ist wie folgt definiert:

$$Stk = F_i/F_d = (\tau_p \cdot U_m)/(D/2) \quad (3.1)$$

dabei sind U_m die mittlere Gasgeschwindigkeit am Düsenaustritt und τ_p die Partikel-Relaxationszeit. Letztere ist das Verhältnis der Partikelmasse m_p zum Reibungsbeiwert f und kann für kleine Partikel-Reynolds-Zahlen unter Berücksichtigung der Gleitkor-

3. ANNÄHERUNGSPHASE

rektur C_c für den freien molekularen Bereich geschrieben werden als (31):

$$\tau = m_p/f = \frac{\rho_p d_p^2 C_C}{18\mu} \quad (3.2)$$

$$C_C = 1 + 2\lambda/d_p [1.257 + 0.4 \cdot \exp(-\frac{1.1 \cdot d_p}{2\lambda})] \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnen d_p und ρ_p Partikeldurchmesser und -dichte sowie μ und λ die dynamische Viskosität und mittlere freie Weglänge des Trägergases. Atmosphärische Impaktoren sind ein klassisches Instrument der Partikelmessstechnik und Probennahme. Mehr-stufige (Kaskaden-)Impaktoren werden seit Jahrzehnten zur Partikelgrößenanalyse atmosphärischer Aerosole eingesetzt. Durch das Hintereinanderreihen mehrerer Impaktorstufen mit abnehmendem Durchmesser der Beschleunigungsdüse können dabei ganze Partikelgrößenverteilungen gemessen werden. Da der Trenngrad $T(d_p)$ einer Impaktorstufe nach Gl. (3.4) mit der Stokes-Zahl verknüpft ist, sinkt mit jeder Stufe der Trennschnitt. Durch ein Auswiegen der Impaktorplatten nach hinreichend langer Messzeit kann die Größenverteilung bestimmt werden.

$$T(d_p) = \frac{\pi}{2} Stk(d_p) \quad (3.4)$$

Für die Messung von Nanopartikeln wurde das Konzept der Impaktion aufgrund der geringen Partikelmassen angepasst indem das Messprinzip in eine Unterdruckumgebung verlagert wurde. Hierzu wird in der Regel der Druckverlust über die Beschleunigungsdüsen ausgenutzt um den Absolutdruck zu den unteren Stufen eines Kaskadenimpaktors hin zu senken. Der kleinere Druck führt durch die Erhöhung der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle zu einer Reduzierung der Reibungskraft nach Gl. (3.3) und ermöglicht so die Abscheidung auch kleinster Partikel. Des Weiteren werden aufgrund der geringen Masse der Partikel statt des Auswiegens der Impaktorplatten i.d.R. Elektrometer zur Ermittlung des abgeschiedenen Partikelanteils eingesetzt. Der bekannteste Vertreter der Niederdruckimpaktoren ist der Electrical-Low-Pressure-Impactor (ELPI), in welchem dieses Prinzip breite kommerzielle Verbreitung fand.

Neben der reinen Größenklassierung fanden Niederdruckimpaktoren auch weitreichende Anwendung in der Strukturanalyse von Nanopartikeln. Hierbei wurde die Tatsache genutzt, dass das Abscheideverhalten nur vom Verhältnis der Partikelmobilität zur -masse abhängt. Wird eine von beiden Größen experimentell festgelegt, kann die

jeweils Andere gemessen werden. Skillas et al. nutzten dieses Prinzip zur Messung der Dichte von Nanopartikeln (72). Seipenbusch et al. erfassten die Schichtdicke von Ölmehüllten Silber-Nanopartikeln (69). Kütz et al. bestimmten die fraktale Dimension von Silber-Nanopartikel-Agglomeraten (44).

Die Nutzung von Niederdruckimpaktoren für die gezielte Prallbeanspruchung sub-mikroner Partikel begann mit Untersuchungen zur Agglomeratfragmentierung (68). Nanopartikel-Agglomerate werden dabei bei hohen Stokes-Zahlen auf der Impaktionsplatte abgeschieden. Die Prall-Energie wird während des Stoßes überwiegend durch das Aufbrechen inter-partikulärer Bindungen konsumiert. Durch das Auszählen der beobachtbaren Fragmente nach dem Stoß konnten anschließend die Bindungsenergien der Partikel abgeschätzt werden. Die Auftreffgeschwindigkeit der Nanopartikel wurde dabei nach einer Faustformel abgeschätzt, welche aus den Arbeiten von Marple abgeleitet wurde (50). Es wurde angenommen, dass die Partikel als Mittelwert mit 85% der mittleren Gasgeschwindigkeit in der Beschleunigungsdüse auf die Impaktionsplatte treffen (20). Auf diese Weise wurden Stärke und Art der inter-partikulärer Bindungen von metallischen, keramischen und Ruß-Agglomeraten bestimmt (65, 70, 71).

Mit den Messungen zur Agglomerat-Fragmentierung rückte jedoch auch die Frage in den Vordergrund, ob die Prall-Energie neben dem Aufbrechen von Bindungen auch für das Abspringen der Fragmente ausreichend ist. Im Zuge dieser Messungen wurde außerdem zunehmend die Berechnung der Auftreffgeschwindigkeit verbessert. Wu & Weber untersuchten die Kontaktaufladung einzelner metallischer Nanopartikel (88). Dabei wurden erstmals numerische Methoden zur Bestimmung von v_i für Nanopartikel verwendet. Ihalainen et al. untersuchten das Fragmentierungs- und Haftverhalten von TiO_2 -Agglomeraten bei Impaktion in einer einzelnen Micro-Orifice-Uniform-Kaskaden-Impaktor (MOUDI)-Stufe (33). Zur exakteren Berechnung der Auftreffgeschwindigkeit wurden dabei ebenfalls numerische Methoden verwendet, indem die numerischen Modelle von Arffman übernommen wurden (1).

Die genannten Untersuchungen zeigen gute experimentelle und numerische Ansätze zur Bestimmung der Auftreffgeschwindigkeit in der Annäherungsphase. In der vorliegenden Dissertation wurde dabei den ein-stufigen Niederdruckimpaktoren gegenüber den kommerziellen ELPI und MOUDI Impaktoren aufgrund des einfacheren Aufbaus und der größeren Flexibilität der Vorzug gegeben. Keine der vorgestellten Methoden

3. ANNÄHERUNGSPHASE

erlaubt jedoch die Erfassung der Abspringgeschwindigkeit und damit des Restitutionskoeffizienten als absolutes Messverfahren.

3.2 Eine neue Methode zur Bestimmung der Auftreffgeschwindigkeit in Niederdruckimpaktoren

Da zu Beginn der Forschungsarbeit, wie in Abschn. 3 beschrieben, noch keine hinreichend genaue Technik zur Durchführung von Nanopartikel/Wand Kollisionen zur Verfügung stand, bildete dieser Schritt die Grundlage für alle folgenden Kapitel. Die Technik basiert auf der ein-stufigen Niederdruckimpaktion (NDI) deren Funktionsweise bereits in Abschn. 3.1 beschrieben wurde. Im Falle der Impaktion von Aerosolpartikeln wurde angenommen, dass Partikel mit 85% der durchschnittlichen Geschwindigkeit des Gas-Jets auftreffen. Diese Daumenregel wurde von numerischen Untersuchungen der Strömung und Partikelbewegung von Marple abgeleitet (20). Numerische Analysen der Partikelbewegung in Niederdruckimpaktoren zeigen, dass diese Näherung unzureichend ist und die Auftreffgeschwindigkeit im Bereich des Einsetzens der Partikelabscheidung überschätzt, im Bereich hoher Auftreffgeschwindigkeiten jedoch unterschätzt. Der gesamte Prozess der Nanopartikelbeschleunigung und –kollision in Niederdruckimpaktoren wurde numerisch untersucht. Um die Richtigkeit der verwendeten numerischen Methoden zu gewährleisten, wurden diese durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen gründlich validiert.

Dahneke et al. zeigten (15), dass zur Beschreibung des Verhaltens von Partikelstrahlen die Ähnlichkeitstheorie angewandt werden kann. Dies ist auch für Niederdruckimpaktoren der Fall, da sich das Strömungsfeld unterhalb der Beschleunigungsdüse selbstähnlich verhält (60). In diesem Fall ist die Stokes-Zahl der einzige Parameter in der dimensionslosen Bewegungsgleichung, wodurch eine generelle Lösung für die Partikelauftreffgeschwindigkeit möglich wird, unabhängig von Partikelmateriale und Größe. Diese allgemeine Lösung wurde wie folgt parametrisiert:

$$v_{imp} = U_{max}(p, \dot{m}_g) \cdot \bar{U}_{imp}(Stk^*, L, D) \cdot \chi_{lag}(Stk^*, L, H, D) \quad (3.5)$$

wobei U_{max} die maximale Gasgeschwindigkeit am Düsenaustritt ist und \bar{U}_{imp} die dimensionslose Partikel-Auftreffgeschwindigkeit bei gegebenem Stk^* und L/D -Verhältnis.

3.2 Eine neue Methode zur Bestimmung der Auftreffgeschwindigkeit in Niederdruckimpaktoren

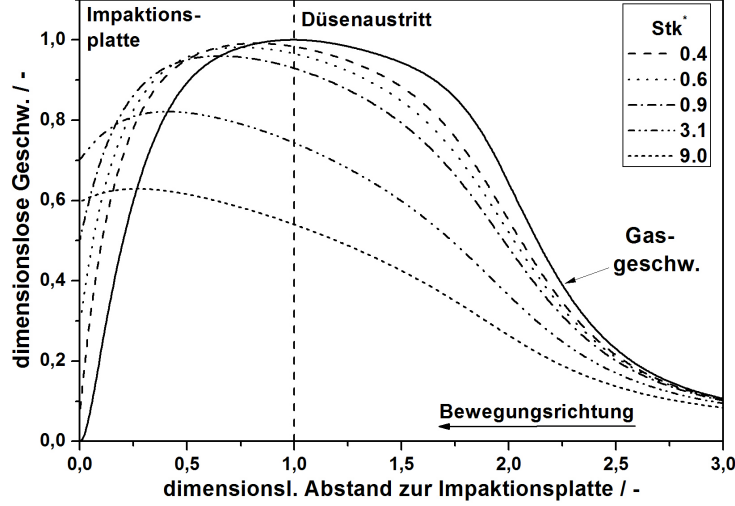


Abbildung 3.2: Dimensionslose Auftreffgeschwindigkeit \bar{U}_{imp} über dem dimensionslosen Düsenabstand L/D für Nanopartikel mit unterschiedlichem Stk^*

Die Parametrisierung wird durch Abb. 3.2 verdeutlicht. Die Abbildung zeigt die dimensionslosen Partikelgeschwindigkeiten auf der Symmetrie-Achse eines Impaktors für unterschiedliche Stk^* . Die durchgezogene Linie zeigt die Kontur der Gasgeschwindigkeit. Für kleine Werte von Stk^* folgt die Partikelgeschwindigkeit der Gasgeschwindigkeit mit geringem Abstand. Mit steigendem Stk^* verhalten sich die Partikel unterhalb des Düsenaustritts zunehmend träger und werden im Stagnationsbereich der Gasströmung weniger abgebremst, weshalb die Auftreffgeschwindigkeit v_{imp} zunimmt. Dieses Verhalten wird beschrieben durch die Funktion \bar{U}_{imp} . Die zunehmende Trägheit wirkt sich jedoch auch auf die Phase der Partikelbeschleunigung oberhalb des Düsenaustritts aus, weshalb die Partikel einen immer geringeren Anteil der Gasgeschwindigkeit erreichen. In der Folge nimmt v_{imp} für große Werte von Stk^* wieder ab. Letzteres Verhalten wird berücksichtigt durch die Korrekturfunktion χ_{lag} . Stk^* ist gegenüber der Definition in Gl. (3.1) abgewandelt und entspricht für runde Beschleunigungsdüsen gerade dem doppeltem Wert. Die Näherungsgleichung für die dimensionslose Partikel-Auftreffgeschwindigkeit hat die Form:

$$\bar{U}_{imp} = \frac{-B}{Stk^* + A} + 1 \quad (3.6)$$

A und B sind empirische Konstanten welche vom L/D -Verhältnis abhängen. Da das Modell auf der Ähnlichkeitstheorie basiert, kann es auf Impaktoren unterschiedlicher

3. ANNÄHERUNGSPHASE

Geometrie sowie für Nanopartikel unterschiedlicher Struktur und Dichte angewendet werden. Das Modell ist gültig über den gesamten Bereich inkompressibler Strömungen. Das Modell erlaubt die Durchführung von Kollisionsexperimenten mit definierter Auftreffgeschwindigkeit in Niederdruckimpaktoren, ohne die Notwendigkeit, aufwändige numerische Berechnungen durchzuführen, welche den Rahmen praktischer Arbeiten in der Regel überschreiten würden.

Parallel zu den eigenen Arbeiten wurde das Problem der Auftreffgeschwindigkeitsbestimmung für ELPI und MOUDI-Impaktoren von Arffman gelöst (1). Obwohl sich das Vorgehen zur Ermittlung in weiten Teilen gleicht, besteht ein wesentlicher Unterschied in der Betrachtung kompressibler Strömungen durch Arffman. Da der Druckverlust über die Düsenplatte in kommerziellen ELPI und MOUDI Impaktoren nicht vernachlässigbar ist, muss die Expansion des Aerosol unterhalb der Düse berücksichtigt werden. Dies verletzt jedoch die Voraussetzungen der Ähnlichkeitstheorie für Aerosolstrahlen (15), weshalb für solche Impaktoren keine allgemeine Lösung abgeleitet werden kann und die Berechnung für jede Impaktorstufe neu erfolgen muss.

Der Nutzen des vorgestellten Modells in der Analyse von Kollisionsexperimenten in ein-stufigen Niederdruckimpaktoren wird in der **1. Veröffentlichung** beispielhaft in einer Re-Evaluierung bereits publizierter Daten zur Agglomeratfragmentierung gezeigt. Durch das neue Modell verlagert sich das Aufbrechen von Bindungen hin zu höheren Auftreffgeschwindigkeiten. Dies bedeutet, dass die zuvor berechneten inter-partikulären Bindungsenergien zu klein waren, und das obwohl diese verglichen zu theoretischen Vorhersagen bereits deutlich erhöht waren. Das Modell fand ebenfalls Verwendung in neueren Arbeiten. Gensch & Weber untersuchten den Einfluss von Scherkräften auf die Agglomeratfragmentierung (22). Zur Induzierung der Scherkräfte wurde das Impaktions-Target in einem Winkel zum Freistrahle positioniert. Das Modell wurde auf diesen Sonderfall der schrägen Impaktion angepasst, indem durch eine Kalibrierung mit Partikeln bekannter Relaxationszeit effektive L/D -Verhältnisse ermittelt wurden. Die Untersuchung zeigt, dass mit abnehmendem Auftreffwinkel eine stärkere Fragmentierung auftritt. Der Fragmentierungsgrad kann durch die Projektionsflächen der unfragmentierten Agglomerate und der Fragmente beschrieben werden, während die Abhängigkeit des Fragmentierungsgrades von der Prallenergie mit der Weibull-Statistik erfasst wird. Eine Anwendung über die Grundlagenforschung der Agglomerat-Mechanik hinaus zeigte sich in den Arbeiten von Zeng & Weber (95). Diese erzeugten poröse Schichten auf

3.2 Eine neue Methode zur Bestimmung der Auftreffgeschwindigkeit in Niederdruckimpaktoren

einem beliebigen Substrat aus durch Sprühtrocknung hergestellten ebenfalls porösen Ausgangspartikeln, sogenannten Building Blocks. Die Wachstumsrate der Schicht im Niederdruckimpaktor hängt von der Impaktionszeit und vom Kammerdruck ab. Die Porosität der Schichten lässt sich über die Impaktionsgeschwindigkeit der Building-Blocks kontrollieren. Da bei langsamer Impaktionsgeschwindigkeit die Diffusionsbewegung der Partikel über die konvektive Bewegung dominiert, kommt es zur Bildung hoch-poröser offener, oft dendritischer Strukturen. Bei hohen Auftreffgeschwindigkeiten tritt die Diffusionsbewegung in den Hintergrund und es entstehen Schichten mit Porositäten nahe der dichtesten Kugelpackung durch ballistische Abscheidung. Durch diese Methode lassen sich beliebige Substrate durch dreidimensionale poröse Schichten mit einstellbarer Porengrößenverteilung funktionalisieren, um beispielsweise als effektiver Katalysatorträger eingesetzt zu werden.

Neben den genannten Studien ermöglichte das entwickelte Modell die notwendige Verfeinerung der in Abschn. 3.1 vorgestellten Messmethoden und somit erstmalig eine systematische Untersuchung der Haftwahrscheinlichkeit und Kontaktaufladung. Durch eine Modellerweiterung wurde erstmals auch die absolute Messung des normalen Restitutionskoeffizienten möglich. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst.

3. ANNÄHERUNGSPHASE

4

Impulsaustausch

Zur Untersuchung des Impulsaustauschs während Kollisionen von Nanopartikeln mit Oberflächen müssen neben der Auftreffgeschwindigkeit auch die Haftwahrscheinlichkeit und die Abspringgeschwindigkeit messtechnisch erfasst werden. Aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten schwierigen Erfassung von Nanopartikeln existieren derzeit, zumindest für die Abspringgeschwindigkeit, lediglich Ansätze. Mit dem Abspringen von Partikeln in Impaktoren beschäftigt sich die Literatur überwiegend im Hinblick auf dessen Vermeidung (10). Gerade in Kaskadenimpaktoren führt das Durchspringen von Partikeln zur nächsten Stufe zu einer Verschleppung der Partikel in kleinere Größenklassen und somit zur Verfälschung des Messergebnisses. Dahneke (16) untersuchte die Haftwahrscheinlichkeit von $1.27\mu\text{m}$ Latexpartikeln durch die Abscheidung auf unterschiedlichen Target-Materialien und anschließendem Auszählen unter dem Licht-Mikroskop. John et al. (35) untersuchten die Kontaktladung von abspringenden Partikeln durch Kombination von Impaktor und Faraday-Cup-Elektrometer. Wu & Weber untersuchten das Fragmentierungs- und Abspringverhalten von SiO_2 -Nanopartikel-Agglomeraten in einem ein-stufigen Niederdruckimpaktor und fanden einen Zusammenhang zwischen der resultierenden Projektionsfläche und der Festigkeit der Bindungen (91). Abspringende Fragmente wurden durch ein hinter dem Impaktor angebrachtes FCE detektiert. Ihalainen et al. untersuchten das Fragmentierungs- und Haftverhalten von TiO_2 -Agglomeraten bei Impaktion in einer einzelnen Micro-Orifice-Uniform-Kaskaden-Impaktor (MOUDI)-Stufe (33). Zur exakteren Berechnung der Auftreffgeschwindigkeit wurden dabei ebenfalls numerische Methoden verwendet, indem die numerischen Modelle von Arffman übernommen wurden (1). Die Agglomerate wurden

4. IMPULSAUSTAUSCH

in dem Impaktor prallbeansprucht und abspringende Fragmente in einer nachgeschalteten Sammel-Einheit gespeichert. Nach Abschluss des Experiments wurde der Druck in der Sammel-Einheit auf Umgebungsdruck entspannt, so dass die Fragment-Größen-Verteilung des Aerosols mit herkömmlichen SMPS-Systemen gemessen werden konnte. An dem Impaktions-Target anhaftende Fragmente wurden mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Saukko et al. benutzten ein ähnliches Verfahren um den Phasenzustand (fest/flüssig) von Salzpartikeln in der Anwesenheit von Wasserdampf zu messen (66). Die Partikel wurden in einer einzelnen MOUDI-Stufe prallbeansprucht und in der Sammeleinheit zwischengespeichert. Durch Vergleich der Konzentration im Sammler nach definierter Sammelzeit, konnte die Haftwahrscheinlichkeit der Partikel beurteilt werden. Virtanen et al. nutzten diese Methode zur Identifizierung eines amorphen Festkörperzustand biogener sekundärer organischer Aerosolpartikel (80, 81). Kuuluvainen et al. untersuchten das Auflade- und Abspringverhalten von Kochsalz und Levoglucosan-Partikeln (45). Anstatt eine feste Partikelgröße in den Experimenten zu verwenden, wurde simultan das Verhalten ganzer Verteilungen untersucht. Hierzu wurden die auf den einzelnen Stufen eines ELPI-Kaskadenimpaktors gemessenen Ströme mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung an ein neues physikalisches Modell angepasst. Das Modell basiert im Wesentlichen auf den Arbeiten von Dahneke (13) und John (35), also auf Erkenntnissen für mikrone Partikel. Die Auftreffgeschwindigkeit wurde auch in dieser Studie aus den Methoden von Arffmann (1) abgeleitet. Durch den Vergleich von Messungen mit und ohne Vorladung der Partikel konnten Parameter abgeleitet werden, welche die Berechnung von v_{cr} erlauben. Eine Schwäche dieses Vorgehens ist das Voraussetzen des von Mikrometer-Partikeln bekannten Kontakt- und Auflade-Verhaltens für den Auswertungsprozess. Durch die Erfassung eines gemischten Signals vieler Größenklassen wird eine fundamentale Untersuchung der physikalischen Zusammenhänge des Auflade- und Abspringverhaltens beinahe unmöglich. Keine der vorgestellten Methoden erlaubt die Erfassung der Abspringgeschwindigkeit und damit des Restitutionskoeffizienten, als absolutes Messverfahren.

Aufgrund der fehlenden direkten Messtechnik müssen vielfach indirekte Methoden zur Erfassung von Kollisionsparametern gesucht werden. Ayesb et al. (6) bestimmten den normalen Restitutionskoeffizienten von 20nm Bismut-Nanopartikeln indem diese in V-förmige Template impaktierten, welche in einen Silizium-Wafer geätzt wurden (Abb. 4.1). Die Bismut-Partikel wurden senkrecht in die Form impaktiert, worin diese

4.1 Die Haftwahrscheinlichkeit von Nanopartikeln bei Kollisionen mit Oberflächen

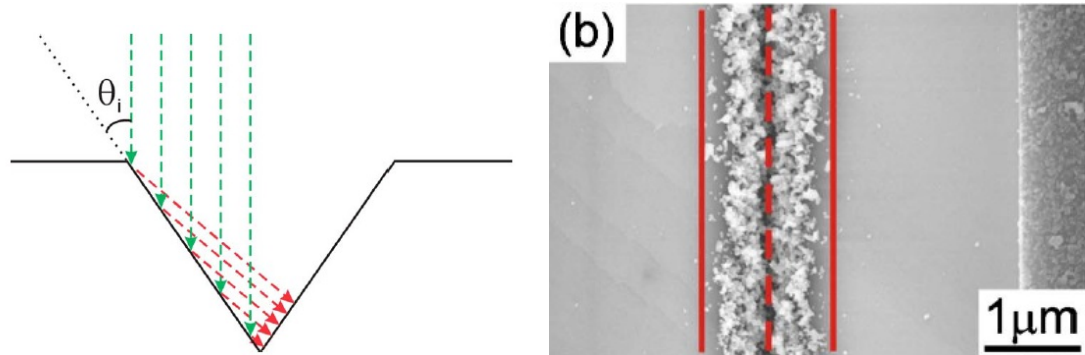


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Partikelstrahls in das V-Templat (links) und resultierende charakteristische Partikelverteilung (rechts)(6)

an den Flanken reflektiert und dann abgeschieden wurden. Aus der Höhe der Kanten der charakteristischen Verteilung der Partikel in der V-Form konnte dann unter Annahme eines tangentialen Restitutionskoeffizienten der normale berechnet werden. Die Qualität der Messungen leidet unter der ungenauen Berechnung der Auftreffgeschwindigkeit und breiten Größenverteilung der Bismut-Partikel. Obwohl es sich aufgrund der Annahmen um keine absolute Messmethode handelt, zeigt dieses Beispiel, dass auch indirekt Informationen über den Kollisionsprozess gewonnen werden können. Solche Ansätze sind es auch, die in dieser Arbeit die Erfassung von v_{cr} und e_n ermöglichen, ohne die Geschwindigkeit direkt messen zu können.

4.1 Die Haftwahrscheinlichkeit von Nanopartikeln bei Kollisionen mit Oberflächen

Die Haftwahrscheinlichkeit bzw. die kritische Auftreffgeschwindigkeit für Abspringen, v_{cr} , ist ein wichtiges Maß für die während des Kontaktes wirkenden Adhäsionskräfte. Je höher die Adhäsionskräfte desto stärker auch die Beschleunigung der Partikel in direkter Nähe zur Oberfläche. Dies bedeutet im elasto-plastischen Bereich eine Erhöhung der Energiedissipation durch plastische Verformung, wodurch die Haftwahrscheinlichkeit ansteigt. Mit der in Abschnitt 3 entwickelten Technik zur Bestimmung der Auftreffgeschwindigkeit, v_i , kann v_{cr} relativ einfach bestimmt werden. v_i wird so lange erhöht, bis am Ausgang des Impaktors gerade Partikel detektiert werden. Der korrespondierende Wert von v_i entspricht dann v_{cr} . Auf diese Weise kann erstmalig v_{cr} für

4. IMPULSAUSTAUSCH

Nanopartikel bestimmt werden. Die Ergebnisse von ersten Messungen mit Kochsalz und Silber Partikeln im Größenbereich zwischen 10nm und 100nm sind in Abb. 4.2 gezeigt. Die schraffierte horizontale Linie bei 0.5m/s markiert die Auflösungsgrenze der Messmethode (61). Für sehr kleine Werte von v_{cr} kann der genaue Wert nicht mehr quantifiziert werden. Messwerte unterhalb dieser Linie sind daher als oberes Limit zu verstehen, wobei der wahre Wert noch kleiner sein kann.

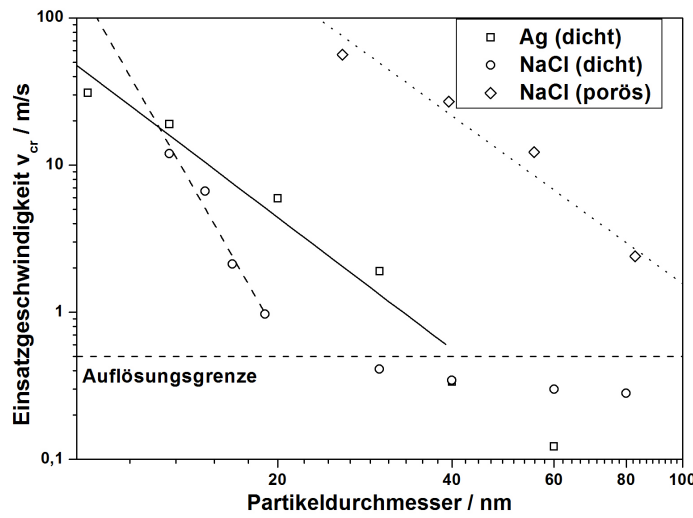


Abbildung 4.2: v_{cr} für Silber-Partikel und Kochsalz-Partikel (Der Wert für 40nm Ag Partikel wird durch den NaCl - Wert verdeckt)

Unabhängig vom Partikelmateriale können zwei Bereiche des Abspringens identifiziert werden. Für Partikel oberhalb einer kritischen Größe von 40nm im Fall von Silber und 20nm im Fall von Kochsalz, sind die gemessenen Werte für v_{cr} klein, typischerweise unterhalb 0.5m/s . Dies deutet auf ein geringes Maß an Energiedissipation und damit überwiegend elastische Partikeldeformation hin. Für Partikel kleiner als die jeweils kritische Größe kommt es zu einem rapiden Anstieg von v_{cr} mit sinkender Partikelgröße und einer erhöhten Energiedissipation, z.B. durch das Einsetzen plastischer Deformation der Partikel. Der Anstieg kann nicht mit der klassischen inversen Proportionalität von v_{cr} von der Partikelgröße erklärt werden. Die Abhängigkeit von v_{cr} von der Partikelfestigkeit wird am Beispiel strukturell geschwächerter poröser NaCl Partikel gezeigt. Die Größenordnung von v_{cr} für Nanopartikel in diesem Regime ist dieselbe wie für Mikrometer-Partikel. In nachfolgenden Untersuchungen zum Restitutionskoeffizienten

4.1 Die Haftwahrscheinlichkeit von Nanopartikeln bei Kollisionen mit Oberflächen

(4. *Veröffentlichung*) und der Kontaktaufladung (5. *Veröffentlichung*) konnte jedoch gezeigt werden, dass plastische Verformung für 40nm Silber-Partikel nicht für Kollisionen unterhalb von 40m/s zu beobachten ist, weshalb die Beobachtungen durch eine Transition zu plastischer Deformation nicht erklärbar sind. Daher wird im Folgenden eine andere, physikalisch stimmige Erklärung präsentiert.

Ostendorf et al. führten eine Analyse der genauen Oberflächenstruktur frisch gespaltenen Muskovit-Glimmer-Plättchen durch (Plano, Wetzlar), wie sie in der Studie Verwendung als Impaktions-Target fanden (55). Die Untersuchung zeigte, dass beim Spalten des Glimmers unter Atmosphäre, auch bei anschließendem Ausheizen, die an der Oberfläche zurückbleibenden Kalium-Ionen fest in der Oberfläche verankerte Partikel bilden. Durch Reaktion des Kaliums mit Kohlenstoffverbindungen unter der Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit entstehen Kaliumcarbonat-Partikel mit hoher Anzahl-Konzentration. Entgegen der verbreiteten Überzeugung sind frische Glimmer Oberflächen daher nicht atomar glatt, sondern mit einer nanometrischen Rauigkeit versehen. Ostendorf et al. fanden eine Belegungsdichte von ca. $40.000/\mu\text{m}^2$ mit einer Größe zwischen $0.6\text{nm} - 5\text{nm}$, wobei die 0.6nm -Cluster in ihrer Häufigkeit klar dominierten.

Der starke Anstieg von v_{cr} für Partikel kleiner 40nm könnte demnach durch eine Verringerung des Kontaktabstandes bedingt sein. Bei der von Ostendorf angegebenen Belegungsdichte beträgt der mittlere Abstand zweier Protuberanzen etwa 6nm . Für eine 40nm Silber-Partikel wäre der Kontaktkreis im direkten Kontakt nach Gl. 2.26 bereits durch die reine Adhäsionskraft größer als dieser Abstand. Für große Partikel wirkt die Rauigkeit daher als Abstandshalter, wodurch die Gleichgewichtsseparation erhöht und die Adhäsionsenergie reduziert wird. Kleine Partikel hingegen können vollständig mit dem Substrat in Kontakt treten und müssen für ein Abspringen daher eine höhere Oberflächenenergie aufbringen. Nach Gl. (2.28) führt eine Erhöhung des Kontaktabstandes um 1nm zu einer Reduktion der Oberflächenenergie um den Faktor 12. Der qualitative Einfluss auf v_{cr} entsprechend dem Modell von Tsai ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die beste Reproduktion der Messergebnisse ergab sich dabei bei Annahme einer Oberflächenenergie γ von 0.8J/m^2 .

Aufgrund der fehlenden Vergleichswerte ist eine Einordnung der Messwerte schwierig. Die wenigen publizierten Daten zu v_{cr} für Nanopartikel gehen zurück auf Kuuluvainen et al., welche Abspringung und Aufladung von Kochsalz- und Levoglucosan-

4. IMPULSAUSTAUSCH

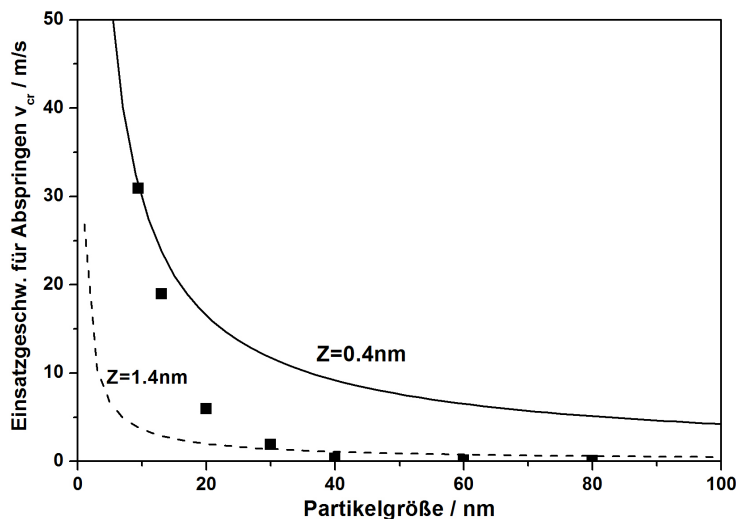


Abbildung 4.3: Vergleich der gemessenen kritischen Geschwindigkeit für Silber-Partikel mit Gl. (2.35) für verschiedene Separationen Z

Partikeln in einem ELPI untersuchten (45). Das Abspringverhalten wurde dem Ansatz von Dahneke folgend beschrieben als:

$$v_{cr} = \frac{\alpha}{d_p} \quad (4.1)$$

wobei der Abspring-Parameter α sämtliche mechanischen und physikalischen Parameter vereint. Kuuluvainen et al. gaben für Kochsalz und Levoglucosan-Partikel jeweils Werte von $(5.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} m^2/s$ und $(7.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-6} m^2/s$ an. Für eine $50 nm$ Partikel ergeben sich demnach Werte für v_{cr} von $104 m/s$ bzw. $152 m/s$. Diese, im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen sehr hohen Werte, könnten ihre Ursache in der durch Kuuluvainen et al. verwendeten Messmethode haben. Der in den Messungen verwendete ELPI unterscheidet sich von ein-stufigen Niederdruckimpaktoren vor allem durch die Anzahl der Düsen und den Impaktionsdruck. ELPI-Stufen, besonders im feinen Bereich, weisen eine Vielzahl von Beschleunigungsdüsen auf, um den gesamten Volumenstrom ($30 lpm$) aufnehmen zu können und operieren im Vergleich bei höheren Drücken. So werden in der 2. Stufe $55 nm$ -Partikel bei $220 mbar$ abgeschieden (94). Da der Druck im Stagnationsbereich des Freistrahls dem Druck der stromaufwärts gelegenen Stufe entspricht (62), müssen die abspringenden Partikel sogar bei $393 mbar$ abspringen. Dies wirft das Problem der kleinen Stopp-Distanzen auf, dass in der **3. Veröffentlichung**

4.1 Die Haftwahrscheinlichkeit von Nanopartikeln bei Kollisionen mit Oberflächen

genauer erläutert wird. Bei hohen Drücken und kleinen Abspringgeschwindigkeiten liegt die Stopp-Distanz in der Größenordnung der Reichweite der van-der-Waals-Kräfte, wodurch diese scheinbar verstärkt wird. Im Falle des Abspringens mit 1m/s bzw. 100m/s entspricht die Stopp-Distanz der Kochsalz Partikel in der 2. ELPI Stufe $0.21\mu\text{m}$ bzw. $21\mu\text{m}$. Kleine Werte von v_{cr} wären im ELPI folglich nicht messbar bzw. müssen erzielte Messwerte höher sein als der reale Wert.

Die Extrapolation von Messwerten für v_{cr} mikroner Partikel mittels etablierter kontinuumsmechanischer Annahmen in den Nanometer-Bereich führten zu der Annahme, dass Auftreffgeschwindigkeiten im Bereich einiger 100m/s nötig sein müssten, um ein Abspringen der Partikel zu erreichen. Folglich ist die Annahme einer 100%igen Haftwahrscheinlichkeit bei Nanopartikel-Kontakten häufig noch Stand der Technik. Die Resultate zeigen jedoch deutlich, dass diese Annahme nicht gerechtfertigt ist. Wie die Resultate der kommenden Abschnitte zeigen werden, weisen Nanopartikel eine ggü. mikronen Partikeln überlegenen Fließdruck auf. Daher kommt es verglichen zu mikronen Partikeln erst bei deutlich höheren Auftreffgeschwindigkeiten zum Einsetzen plastischen Fließens. Während sich mikrone Metall-Partikel bereits bei Auftreffgeschwindigkeiten von einigen $\text{cm/s} - \text{m/s}$ elasto-plastisch Verformen, laufen Kollisionen von Nanopartikeln je nach Größe bis zu 100m/s noch vollkommen elastisch ab. Nach dem Überschreiten der Fließgrenze wächst der irreversible plastische Kontaktkreis aufgrund der großen Härte langsamer mit der Auftreffgeschwindigkeit als bei größeren Partikeln. Beide Effekte reduzieren die Angriffsfläche der Adhäsionskräfte verglichen zu größeren Partikeln, wodurch Nanopartikel vergleichsweise effektiv von Oberflächen abspringen. Ein weiterer Faktor, der v_{cr} verglichen zu mikronen Partikeln reduziert, ist das ausbleibende Einebenen von Oberflächen-Rauigkeiten (78). Während mikrone Partikel aufgrund ihrer vergleichsweise großen Masse schon bei kleinen Auftreffgeschwindigkeiten um v_{cr} hinreichend Kollisionsenergie aufweisen um Oberflächen-Protuberanzen einzuebenen, ist dies für Nanopartikel nicht der Fall. Dieser Mechanismus der Energiedissipation wirkt daher nicht für Nanopartikel und trägt zu den geringen Werten von v_{cr} und dem effektiven Abspringen bei.

4.2 Thermisch induziertes Abspringen

Im Folgenden wird ein spezieller Aspekt der Nanopartikel/Wand-Interaktionen behandelt, welcher jedoch schon lange Gegenstand intensiver Forschung ist, das thermisch induzierten Abspringen (TIA). Unter den Technologien der Gasreinigung ist Filtration die am meisten verbreitete und einfachste Methode zum Entfernen von partikulärer Materie aus Gasen. Partikel werden abgeschieden und verbleiben aufgrund der Adhäsionsenergie zwischen Partikel und Filter auf der Filteroberfläche. Die Grundlagen der Filtration von Aerosol-Partikeln basieren alle auf Messungen mit mikronen Partikeln, weshalb einige Aspekte für Nanopartikel noch unklar sind. Für Jahrzehnte wurde angenommen, dass Nanopartikeln bei Kontakt mit 100%iger Effizienz anhaften, wenn diese durch Diffusion an eine Oberfläche transportiert werden. Aufgrund der Dominanz der Adhäsions- über die Massenkräfte war diese Vermutung überwiegend akzeptiert. Zweifel an dieser Annahme wurden erstmals von Wang & Kasper (86) formuliert, welche die Möglichkeit eines TIA von Nanopartikeln kleiner als $10nm$ postulierten. Nanopartikel sind so klein, dass diese sich der Größe von Molekülen annähern und sich daher bei Impaktion auch wie solche verhalten könnten. Wang & Kasper nahmen dabei an, dass die mittlere Auftreffgeschwindigkeit der Partikel einer Maxwell-Boltzmann Verteilung folgt. Für Partikel kleiner $10nm$ müsste die mittlere thermische Geschwindigkeit der Partikel, v_{therm} , die kritische Geschwindigkeit für Abspringen, v_{cr} , übersteigen. Hierdurch müsste es zu einer Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit und höheren Penetration ultra-feiner Partikel kommen, welche gerade in diesem Größenbereich zu erheblicher Gesundheitsgefährdung führen können.

Die Annahmen zur Partikel-Impaktionsgeschwindigkeit basieren auf einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung der thermischen Energie. Die Verteilung beschreibt die Geschwindigkeit von Gasmolekülen in einem idealen Gas in dem sich die Moleküle frei und ohne gegenseitige Beeinflussung bewegen (49). Die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auftreten einer bestimmten Geschwindigkeit kann ausgedrückt werden durch:

$$f(v) = 4\pi v^2 \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) \quad (4.2)$$

mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $f(v)$, der Geschwindigkeit v , der Molekülmasse

m , der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante k_b . Die mittlere Auftreffgeschwindigkeit ergibt sich zu:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m}} \quad (4.3)$$

Durch Ersetzen der Molekülmasse mit der Partikelmasse, bzw. Partikelgröße d_p und Dichte ρ_p ergibt sich die mittlere thermische Partikelgeschwindigkeit zu:

$$\bar{v}_{therm} = \left[\frac{48k_b T}{\pi^2 \rho_p d_p^3} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

Die Einsatzgeschwindigkeit für das Abspringen, v_{cr} , kann nach Gl. (2.5) berechnet werden. Wang & Kasper thematisierten dabei bereits die Problematik, dass in dieser Gleichung sowohl der Restitutionskoeffizient als auch die Adhäsionsenergie für Nanopartikel nicht genau vorhersagbar sind und machten einfache Annahmen, um lediglich eine Abschätzung der Möglichkeit des TIA vorzunehmen. Unter der Annahme einer ideal elastischen Kollision ($e = 1$) und der Gültigkeit des Bradley-Hamaker Modells für Adhäsion nach Gl. (2.23) ergibt sich für v_{cr} :

$$v_{cr} = \left(\frac{A_H}{\pi Z_0 d_p^2 \rho_p} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Während \bar{v}_{therm} also mit $d_p^{-1.5}$ skaliert, ist v_{cr} der Partikelgröße invers proportional. Folglich muss für hinreichend kleine Werte von d_p die thermische Geschwindigkeit die kritische überwiegen. Wang und Kasper schätzten diese Größe im Bereich $1nm - 10nm$ ab. Mouret et al. (54) wiesen darauf hin, dass Gl. (2.23) für Nanopartikel ungültig ist und stattdessen Gl. (2.22) zur Abschätzung verwendet werden muss. Sie fanden, dass die Transition zum TIA bei Partikelgrößen um $1nm$ zu erwarten ist, wodurch aufgrund messtechnischer Limitierungen fraglich ist, ob ein TIA überhaupt experimentell beobachtbar ist.

Seit der Publikation durch Wang & Kasper wurde eine Vielzahl experimenteller Studien durchgeführt mit dem Ziel, das TIA nachzuweisen und den entsprechenden Partikelgrößenbereich zu identifizieren. Eine vollständige Auflistung findet sich in (54). Die vor 2005 durchgeführten Untersuchungen nutzen dabei alle den gleichen Ansatz: Die Partikel wurden elektrostatisch nach ihrer Mobilität klassiert und passierten einen Filter, während Ein- und Ausgangskonzentration mit Partikelzählern erfasst wurden. Ein

4. IMPULSAUSTAUSCH

Problem in dieser Vorgehensweise wurde von Heim et al. (29) identifiziert. Sie zeigten, dass es zu einer Verschiebung der Mobilität kommt, wenn von einer stark abfallenden Flanke einer Partikelgrößenverteilung klassiert wird, welche überwiegend aus größeren Partikeln besteht, wie es bei Nanopartikeln kleiner $10nm$ üblicherweise der Fall ist. Das erzeugte Aerosol wird dann eine größere mittlere Partikelgröße aufweisen als klassiert, wodurch es zu einer fehlerhaften Berechnung der Penetration durch den Filter kommt. Außerdem kann die Partikelladung durch den Klassierprozess die Adhäsionskraft signifikant erhöhen, wodurch die Experimente nicht repräsentativ für ungeladene Partikel sind.

Die einzigen experimentellen Untersuchungen die das TIA nachweisen konnten und weder widerlegt noch angezweifelt wurden, stammen von Kim et al. (41) und van Gulijk et al. (79). Kim et al. fanden unter Verwendung eines verbesserten Kondensationskern-Partikelzählers eine zunehmende Penetration ungeladener $NaCl$ Partikel für Partikelgrößen kleiner $1.3nm$. van Gulijk et al. umgingen die beschriebenen messtechnischen Probleme durch einen relativen Vergleich der Penetration unterschiedlicher Partikel-Materialien mit identischer Partikelgrößenverteilung durch ein Metall-Gitter. Die aus einem Sprüh-Trocknungs-Prozess stammenden Partikel waren überwiegend ungeladen. Die Autoren fanden die Möglichkeit des TIA für $NaCl$ und $NiSO_4$ Partikel. Aufgrund des speziellen statistischen Vorgehens in dieser Studie konnte jedoch keine kritische Partikelgröße für die Transition zum TIA abgeleitet werden. Die publizierten experimentellen Ergebnisse bieten folglich gewichtige Anhaltspunkte für die Existenz des TIA, bieten jedoch keinen hinreichend soliden Grund für dessen Verständnis oder Vorhersage.

Basierend auf den direkten Messungen der kritischen Geschwindigkeit für Nanopartikel Abspringen, v_{cr} , konnte die Möglichkeit des TIA erstmals quantitativ abgeschätzt werden. Die thermische Geschwindigkeit, v_{therm} , für Silber- und Kochsalzpartikel im Größenbereich zwischen $10nm$ und $100nm$ wird berechnet und den jeweiligen Messwerten für v_{cr} gegenübergestellt. Thermisch induziertes Abspringen ist demnach unmöglich für Silber-Partikel und poröse Kochsalz-Partikel. Wie in Abb. 4.4 dargestellt, übersteigt v_{therm} im Falle dichter Kochsalz Partikel die gemessenen Werte für v_{cr} für Partikel mit Durchmessern zwischen $20nm$ und $60nm$, wodurch die Möglichkeit des thermisch induzierten Abspringens in einem Größenbereich größer als erwartet gezeigt wird. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Studien mit vergleichbaren Partikeln, in denen kein Abspringen beobachtet wurde. Da all diese Studien unter

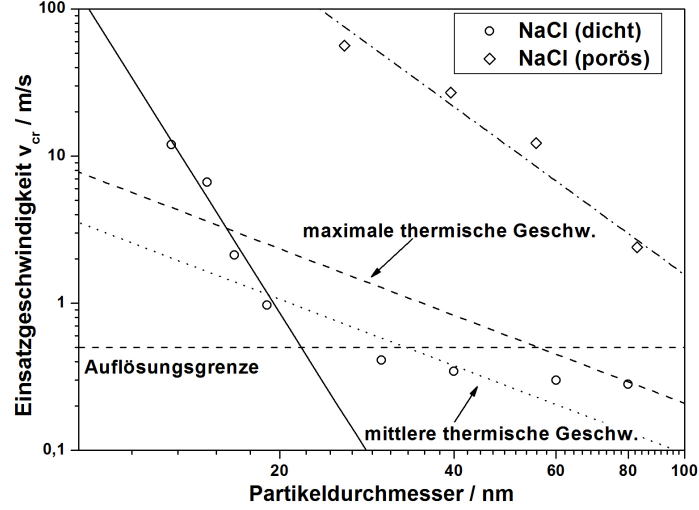


Abbildung 4.4: Vergleich der gemessenen kritischen Geschwindigkeit für poröse und dichte *NaCl*-Partikel mit der berechneten thermischen Geschwindigkeit

atmosphärischen Bedingungen durchgeführt wurden, während die Messungen von v_{cr} im Grobvakuum um die 10mbar erfolgten, muss das thermisch induzierte Abspringen von Nanopartikeln eine Druckabhängigkeit aufweisen. Diese Schlussfolgerung kann mit einfachen Modellrechnungen untermauert werden, in denen der signifikante Einfluss der Reibung des umgebenden Gases auf den Energieverlust der Partikel gezeigt wird. Unter der Annahme, dass die Adhäsionskräfte die feste Reichweite δ aufweisen, kann der zusätzliche Energieverlust durch die Reibung mit dem umliegenden Gas beim Durchqueren dieser Strecke abgeschätzt werden. Auf Basis kontinuumsmechanischer Annahmen ergibt sich für v_{cr} :

$$v_{cr}(p) = \frac{v_{cr,0}}{\left(1 - \frac{\delta}{\tau_p \cdot v_r}\right)} \quad (4.6)$$

wobei $v_{cr,0}$ die kritische Geschwindigkeit im Vakuum bezeichnet. Werden die gemessenen Werte für v_{cr} auf Basis dieser Gleichung auf Umgebungsdruck hochgerechnet, ergibt sich eine Erhöhung von 69% für 20nm Partikel, bzw. 300% bei 100nm . Dies macht eine Neu-Definition des Begriffes kritische Geschwindigkeit notwendig, der die Abhängigkeit vom Absolutdruck berücksichtigt. Auf Basis der Erkenntnisse kann eine Gesundheitsgefährdung von Menschen durch das Passieren ultra-feiner Partikel durch Filter-Medien unter atmosphärischen Bedingungen jedoch ausgeschlossen werden.

4.3 Der normale Restitutionskoeffizient von Nanopartikeln

Die wichtigste Kenngröße zur Beschreibung von Kollisionen ist der Restitutionskoeffizient, e_n . Da zu Beginn der Arbeiten keine Methode zur Messung der Abspringgeschwindigkeit, v_r , vorlag, stand zuerst die Entwicklung der entsprechenden Messmethode an.

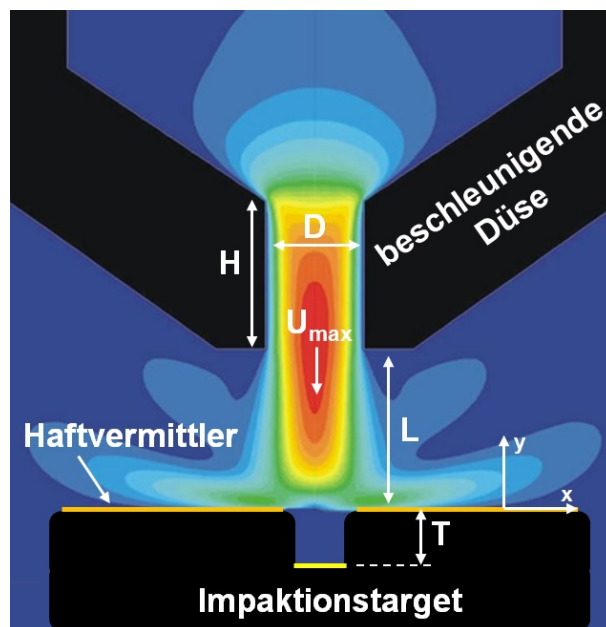


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des NDI mit strukturiertem Target zur Bestimmung von e_n

Die neue Messmethode basiert auf dem Einsatz strukturierter Targets, welche den Impuls der abspringenden Nanopartikel zum Verlassen des Niederdruckimpaktors vorgeben. Die Partikel werden in eine zentrische Vertiefung (“Impaktions-Topf”) impaktiert, welche mit nahezu ruhendem Gas gefüllt ist, wie in Abb. 4.5 dargestellt. Zum Verlassen der Anordnung muss die Stopp-Distanz der abspringenden Partikel die Tiefe des Topfes übersteigen. Das Modell aus Abschnitt 3 wird erweitert, um die Auftreffgeschwindigkeit am Grund des Topfes vorhersagen zu können:

$$e_n = \frac{T}{\tau_p(p) \cdot v_i(0) - T} \quad (4.7)$$

wobei $v_i(0)$ die Auftreffgeschwindigkeit auf ein planares Target entsprechend Gl.

4.3 Der normale Restitutionskoeffizient von Nanopartikeln

(3.5) und τ_p die Partikelrelaxationszeit bezeichnen. Mit dieser Gleichung kann e_n direkt aus den Messwerten berechnet werden, wenn die Tiefe des Topfes T bekannt ist. Erste Messungen mit Silber-Partikeln werden präsentiert und zur Validierung eines MD-Algorithmus des Kooperationspartners, Herrn Christian Schöner vom Institut für Multiskalensimulation der FAU Erlangen-Nürnberg, verwendet. Schöner simulierte dabei Kollisionen von Silber-Partikeln mit Durchmessern zwischen $5\text{nm} - 15\text{nm}$. Zur Nachbildung des Partikelverhaltens wurde ein kraftbasierter MD-Algorithmus verwendet, welcher die interatomaren Kräfte durch die “embedded atom method” (EAM) abbildete.

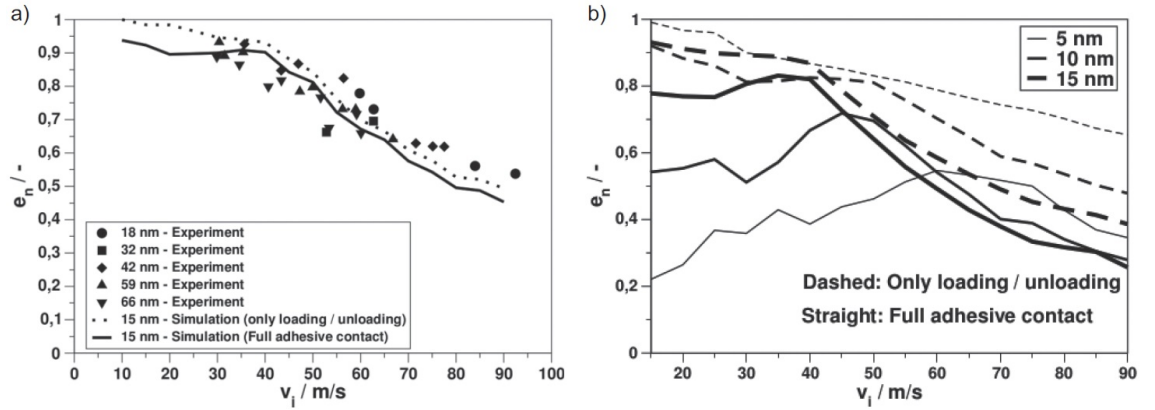


Abbildung 4.6: Berechneter 95% Wert für e_n aus Simulationen im Vergleich zu Messwerten für 15nm Silber Partikel (links) und Mittelwerte für e_n für Silber Partikel unterschiedlicher Größe (rechts)(67)

Der 95%-Wert der errechneten Restitutionskoeffizienten für 15nm Partikel ist in Abb. 4.6 (links) den Messwerten gegenüber gestellt. Da kleinste Partikel aufgrund ihrer diskreten atomaren Oberfläche und der Anisotropie der Kristalle nicht mehr als ideal glatt angenommen werden können, ist der resultierende Restitutionskoeffizient abhängig von der Anfangsorientierung zum Target. In den Simulationen kann e_n daher, je nach Anfangsorientierung, zwischen 0 und einem Maximalwert nahe dem 95%-Wert variieren. Da, bedingt durch die Messmethode, experimentell immer die größten Werte des Restitutionskoeffizienten bestimmt werden, wurde aus den Simulationen der 95%-Wert der Verteilung ermittelt. In den Simulationen wird üblicherweise der Mittelwert dieser Verteilung als e_n definiert. Mit zunehmender Partikelgröße verhalten sich die Partikel zunehmend glatter und der Mittelwert gleicht sich dem Maximalwert an. Der

4. IMPULSAUSTAUSCH

Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsdaten zeigt eine gute Übereinstimmung. Der MD-Algorithmus beschreibt die Kraft-Weg-Beziehung für Nanopartikel folglich korrekt und ist damit validiert. Der aus den Simulationen abgeleitete Mittelwert von e_n für Silber-Partikel zwischen $5nm$ und $15nm$ ist in Abb. 4.6 (rechts) dargestellt. In dem Diagramm ist e_n nach zwei unterschiedlichen Definitionen aufgetragen. Die Partikel werden in direkter Nähe zur Wand durch die Adhäsionskraft beschleunigt. Die gestrichelten Linien geben e_n unter Betrachtung der reinen Kollision wieder, d.h. e_n ist auf der "wahren" Auftreffgeschwindigkeit definiert inkl. einer evtl. Beschleunigung. Die durchgezogenen Linien hingegen zeigen e_n definiert auf den Geschwindigkeiten vor Eintritt und nach Verlassen des Adhäsionsfeldes. Mit zunehmender Partikelgröße verlieren die Oberflächenkräfte an Bedeutung und die beiden Fälle gleichen sich an, da die Beschleunigung durch Adhäsion bedeutungslos wird. Mit abnehmender Partikelgröße verläuft e_n für den vollen adhäsiven Kontakt zunehmend flacher. Dieses Verhalten ist auf den zunehmenden Einfluss der Anfangsorientierung zurückzuführen. Ein anfänglich normal zum Target ausgerichteter Nanopartikel kann durch seine ungleichmäßige Oberfläche, schräg zu diesem abspringen. Hierdurch wird die normale Bewegungsenergie in tangentielle Bewegung und evtl. Rotation umgewandelt wodurch e_n sinkt.

Die Ergebnisse für Silber-Nanopartikel sind in Abb. 4.7 auch den Modellrechnungen nach Tsai gegenübergestellt. Da kontinuumsmechanische Ansätze keine Orientierungseffekte abbilden und damit stets dem Fall maximaler Restitution entsprechen, kann hier ein direkter Vergleich erfolgen.

Für die Oberflächenenergie wurde dabei der im vorangegangenen Abschnitt ermittelte Wert von $0.8J/m^2$ für Kollisionen mit Glimmer-Oberflächen angenommen. In den Messungen von e_n wurde das Target von einem Stempel aus gehärtetem Aluminium ($\gamma = 1.2J/m^2$) gebildet. Da Aluminium unter Atmosphäre jedoch stets mit einer ca. $3nm$ dicken Oxid-Schicht belegt ist, wird die geringere Oberflächenenergie des Oxids angenommen. Der im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Einfluss der Nano-Rauigkeit ist ein Sonderfall der Muskovit-Glimmer-Oberfläche und wird hier vernachlässigt, weshalb der Gleichgewichtsabstand Z mit $0.4nm$ angenommen wurde. Der Fließdruck der Silber-Partikel wurde mit einem konstanten Wert von $8.5GPa$ abgeschätzt, nahe an den Messungen von Weber & Wu (88). Die Modellrechnungen stimmen mit den Messwerten im Rahmen der experimentellen Unsicherheit gut überein. Während e_n für Partikel größer $60nm$ gegen eine feste Kurve läuft, kommt es mit abnehmender

4.3 Der normale Restitutionskoeffizient von Nanopartikeln

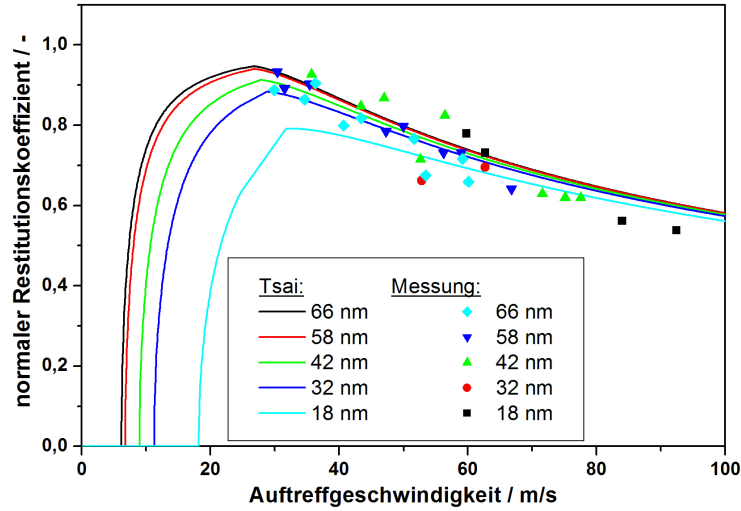


Abbildung 4.7: Vergleich der gemessenen Restitutionskoeffizienten für Silber-Partikel mit dem Model von Tsai et al.

Partikelgröße zu einem flacheren Verlauf der $e_n = f(v)$ -Beziehung, welcher auf die zunehmende Bedeutung der Oberflächenkräfte gegenüber den Massenkräften im Bereich elastischer Deformation zurückzuführen ist. In den Messdaten spiegeln sich diese relativ kleinen Abweichungen aufgrund einer zu geringen Auflösung jedoch nicht wieder. Im elasto-plastischen Bereich dominiert die plastische Verformung die Energiedissipation gegenüber der Adhäsionsenergie und die Kurven gleichen sich an. Für $v_i \gg v_y$ ist der Restitutionskoeffizient folglich unabhängig von der Partikelgröße, wie durch die Simulationen bestätigt, und der Auftreffgeschwindigkeit entsprechend $v_i^{-0.5}$ proportional. Mit geeigneten effektiven Materialparametern lässt sich das Kollisionsverhalten von Nanopartikeln demnach auch im elasto-plastischen Bereich mit kontinuumsmechanischen Ansätzen beschreiben. Im Gegensatz zu den Simulationsergebnissen von Schöner ergeben sich jedoch signifikante Unterschiede. Zum einen wird v_{cr} durch die Simulationen unterschätzt, da ein schwach adhäsiver Kontakt mit relativ geringer Oberflächenenergie angenommen wird. Des Weiteren wurde in den eigenen Modellrechnungen ein konstanter Fließdruck angenommen. Die Simulationsergebnisse zeigen eine Verschiebung des Einsetzens plastischer Deformation von etwa 40 m/s für 15 nm Partikel auf ca. 60 m/s für 5 nm Partikel. Auch die eigenen Untersuchungen zur Kontaktaufladung lassen auf einen partikelgrößenabhängigen Fließdruck schließen. Da die genaue Abhängigkeit bis-

4. IMPULSAUSTAUSCH

her nicht abschließend geklärt werden konnte, muss dieser Aspekt im Modell vorläufig unberücksichtigt bleiben.

Die gefundene Abhängigkeit von e_n von der Auftreffgeschwindigkeit ist weniger stark als in vielen Literaturstellen angenommen. Während in den Messungen $e_n \propto v_i^{-0.5}$ gilt, wurde vielfach von einer inversen Proportionalität zu v_i berichtet. Ayesh et al. fanden diese Abhängigkeit bei der Messung und MD-Simulation von e_n von Bismut-Partikeln (6). Awasthi et al. fanden die gleiche Abhängigkeit in der MD-Simulation für schräge Stöße von Lennard-Jones Clustern (5). Beiden Studien ist gemein, dass das inter-atomare Wechselwirkungspotential durch ein einfaches Lennard-Jones-Potential beschrieben wurde. In den Simulationen von Schöner hingegen wurde die Wechselwirkung der Atome untereinander durch die Embedded-Atom-Method beschrieben, worin die unterschiedlichen Modellvorhersagen begründet sein könnten. Weir & McGavin berechneten den Restitutionskoeffizienten von Nanopartikeln auf der Basis kontinuumsmechanischer Modelle (89) und fanden ebenfalls eine inverse Proportionalität. In ihren Überlegungen nahmen sie an, dass die Partikel aufgrund der geringen Größe sehr schnell plastisch deformiert werden müsste. Daher nahmen sie ideal plastisches Fließen unter Vernachlässigung des elasto-plastischen Bereichs an, woraus die starke Abhängigkeit des Restitutionskoeffizienten von v_i resultierte. Die große Härte von Nanopartikeln führt jedoch in der Praxis zu einem ausgedehnten elasto-plastischen Bereich, wodurch mehr elastische Energie für die Phase der Separation zur Verfügung steht.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sich Kollisionen von Nanopartikeln, zumindest im untersuchten Bereich für Auftreffgeschwindigkeiten kleiner 100m/s , nicht grundlegend von denen mikroner Partikeln unterscheiden. Sind die Partikel hinreichend groß, dass sie hinsichtlich ihrer Oberflächenstruktur als Kontinuum beschrieben werden können (etwa $> 20\text{nm}$), kann das Kollisionsverhalten mittels kontinuumsmechanischer Ansätze zuverlässig vorhergesagt werden, wenn die partikelgrößenabhängige Fließgrenze bekannt ist. Zur Bestimmung der Letzteren können z.B. MD-Simulationen verwendet werden, welche das Stoßverhalten von Nanopartikeln, bei Verwendung geeigneter Wechselwirkungspotentiale zwischen den einzelnen Atomen, zuverlässig vorhersagen. Im folgenden Abschnitt wird außerdem ein experimenteller Ansatz zur Messung der größenabhängigen Fließgrenze präsentiert. Für Partikel deutlich kleiner als 20nm lassen sich aufgrund der Abhängigkeit des Restitutionskoeffizienten von der Anfangsorientierung jedoch weder

4.3 Der normale Restitutionskoeffizient von Nanopartikeln

durch kontinuumsmechanische Ansätze noch durch die vorgestellte Messmethode Erkenntnisse gewinnen, da die Verteilung von e_n nicht erfasst werden kann. Die Untersuchung des Kollisionsverhaltens kleinster Partikel hinsichtlich des Restitutionskoeffizienten bleibt daher vorerst MD-Simulationen vorbehalten.

4. IMPULSAUSTAUSCH

5

Ladungsaustausch

5.1 Grundlagen der Kontaktaufladung

Jeder Kontakt zwischen zwei Körpern aus unterschiedlichen Materialien wird begleitet von einem Ladungsaustausch. Die treibende Kraft diese Ladungs-Transfers ist die Potentialdifferenz, V_c , aufgrund der unterschiedlichen Fermi-Potentiale ϕ_i der beiden Körper(28):

$$V_c = -\frac{\phi_1 - \phi_2}{e} \quad (5.1)$$

mit der Elementarladung e . Streng genommen gilt dieser Zusammenhang nur für elektrisch leitfähige Materialien, da Isolatoren keine freien Ladungsträger aufweisen. Das Konzept des Kontaktpotentials wurde jedoch für Isolatoren adaptiert indem diesen ein scheinbares bzw. effektives Fermi-Potential zugeordnet wird (51). Dabei wird angenommen, dass der Isolator lokale Oberflächenzustände aufweist die als Elektronenakzeptoren /-donatoren wirken können. Im Gegensatz zu leitfähigen Kontakten sind die übertragenen Elektronen somit auf der Oberfläche immobilisiert. Die lineare Abhängigkeit der übertragenen Kontaktladung vom effektiven Kontaktpotential konnte in Experimenten gezeigt werden (17).

Die übertragene Kontaktladung kann beschrieben werden mit dem Modell der Kontakt-Kapazität:

$$q_c = C_0 \cdot V_c \quad (5.2)$$

mit der Kontaktkapazität C_0 (46). Diese kann mit der Annahme eines einfachen Plattenkondensators abgeschätzt werden, womit C_0 durch die Kontaktfläche und den Abstand

5. LADUNGSUSTAUSCH

der Körper bestimmt wird:

$$q_c = \frac{\epsilon_0 \cdot A_c}{Z} \cdot V_c \quad (5.3)$$

mit der Dielektrizitäts-Konstante ϵ_0 , der Kontaktfläche A_c und dem Abstand Z . Die wahre Kontaktfläche zwischen zwei technischen Oberflächen ist einer direkten Messung jedoch nur schwer zugänglich, da sich zwei Körper streng genommen nur mit den Spitzen der vorhandenen Oberflächenrauigkeiten berühren. Der eigentliche Kontakt meint in diesem Zusammenhang den elektrischen Kontakt, welcher bei der Kontaktaufladung durch das Tunneln von Elektronen gegeben ist. Kontakt besteht demnach so lange, wie das Tunneln von Elektronen noch wahrscheinlich bleibt. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit mit jedem Moleküldurchmesser (ca. $0.3nm$) um etwa einen Faktor 10 abnimmt, kann angenommen werden, dass oberhalb eines kritischen Abstandes Z_{cut} der Kontakt spontan abreißt und das Tunneln vernachlässigbar wird. Harper schätzte diesen Abstand auf etwa $1nm$. In Experimenten mit polierten Kugeln aus verschiedenen Metallen fand er Z_{cut} jedoch rechnerisch in der Größenordnung von $100nm$ und erklärte dies mit dem Einfluss der Protuberanzen der Oberfläche als bestimmendes Maß für die Separationsdistanz. Für Nanopartikel kann jedoch angenommen werden, dass die Oberflächen im Bereich der extrem kleinen Kontaktflächen (wenige nm^2), abgesehen von Nano-Rauigkeiten, ideal glatt sind. Verglichen zu den Untersuchungen der Haftwahrscheinlichkeit auf Glimmer-Oberflächen (Abschnitt 4.1) findet die Untersuchung der Kontaktaufladung bei höheren Auftreffgeschwindigkeiten statt, wodurch vergleichbare Nanorauigkeiten, wenn vorhanden, durch die Partikel eingeebnet werden können. Daher kann näherungsweise die gesamte Kontaktfläche für die Berechnung herangezogen werden.

Die publizierten experimentellen Daten zur Kontaktaufladung von Aerosol-Partikeln sind eher begrenzt. John et al. (35) untersuchten den Ladungstransfer von metallischen Oberflächen auf abspringende Partikel aus Methylen-Blau, Kaliumbiphtalat, Kochsalz und Aluminium im Größenbereich zwischen $1\mu m$ und $10\mu m$. Aus den Untersuchungen ging hervor, dass die übertragene Kontaktladung für nicht leitfähige Materialien dem Partikel-Volumen proportional ist und im Falle von Leitern der Partikel-Oberfläche. Ein linearer Zusammenhang zwischen Auftreffgeschwindigkeit und Kontaktladung wurde unabhängig von der Leitfähigkeit der Materialien festgestellt.

5.1 Grundlagen der Kontaktaufladung

Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde begleitet von einer theoretischen Analyse des Ladungsübergangs. Unter der Annahme eines Hertz'schen Kontaktes und schnellen Tunnelprozesses verglichen zur Kontaktzeit, wie er für leitfähige Körper gegeben ist, erhielten Wang & John folgenden Ausdruck für die maximale Kontaktladung durch Kombination der Gl. (5.6+2.7+2.12) (85):

$$q_c = 0.27 \cdot \pi^{1.4} \cdot d_p^2 \cdot v_i^{0.8} \left[\frac{\rho_p}{E^*} \right]^{0.4} \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot V_c}{Z} \quad (5.4)$$

Für den Fall plastischer Deformation ergibt sich nach den Gl. (5.3+2.18+2.21):

$$q_c \approx \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \cdot v_i \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot V_c}{Z} \left[\frac{4\rho_p}{3Y} \right]^{0.5} \quad (5.5)$$

Die Geschwindigkeit des Ladungsaustausches wird charakterisiert durch die sog. Ladungsträger-Relaxationszeit τ_e als Maß für die Beweglichkeit der Elektronen. Für Metalle liegt τ_e in der Größenordnung von $10^{-17} - 10^{-19}s$, weshalb die Annahme eines quasi statischen Ladungszustandes gerechtfertigt ist. Für Isolatoren liegt τ_e in der Größenordnung von $10^{-1} - 10^6s$. Ein Vergleich mit typischen Kontaktzeiten T von $10 - 100ns$ (85) für mikrone Partikel, bzw. $10 - 100ps$ (27) für Nanopartikel macht deutlich, dass die Zeitabhängigkeit des Ladungsübergangs für solche Kontakte berücksichtigt werden muss:

$$q_c = \frac{\epsilon_0 \cdot V_c}{Z} \cdot \int_A \left[1 - \exp \left(-\frac{T}{\tau_e} \right) \right] dA \quad (5.6)$$

Wang & John erhielten für nicht leitende elastische Kontakte:

$$q_c = 0.275 \cdot \pi^{2.6} \cdot d_p^3 \cdot v_i^{0.6} [\rho_p (k_p + k_s)]^{0.8} \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot V_c}{Z\tau} \quad (5.7)$$

Für den plastischen Kontakt von Isolatoren wurde folgende Proportionalität abgeschätzt:

$$q_c \propto d_p^3 \cdot v_i \quad (5.8)$$

Die Abhängigkeit der experimentellen Daten von der Partikelgröße wird durch die theoretischen Untersuchungen folglich untermauert. Unabhängig von der Leitfähigkeit des Kontaktes wird im Bereich plastischer Deformation eine lineare Abhängigkeit von v_i prognostiziert. Die experimentellen Ergebnisse von John et al.(35) weisen demnach

5. LADUNGSAUSTAUSCH

in jedem Fall auf plastische Verformung der Partikel hin. Da die Stöße bei Auftreffgeschwindigkeiten von über $30m/s$ durchgeführt wurden, ist dieses Ergebnis in Einklang mit Gl. (2.36). Die Gültigkeit der Hertz Theorie zur Berechnung der übertragenen Kontaktladung bei elastischen Kontakten wurde von Matsusaka in Experimenten mit großen Gummi-Kugeln ($d_p \approx 3mm$) gezeigt (52).

Watanabe et al. (87) untersuchten den Einfluss von Auftreffgeschwindigkeit und -winkel auf den Ladungstransfer auf pharmazeutische Einzelpartikel in der Größenordnung von $500 - 600\mu m$. Sie fanden, dass für α -Laktose-, Aspirin- und Zucker-Partikel die übertragene Kontaktladung der normalen Geschwindigkeitskomponente der Auftreffgeschwindigkeit proportional ist und darüber hinaus nicht durch den Auftreffwinkel beeinflusst wird. Für Ethylcellulose-Partikel hingegen nahm die Kontaktladung mit der tangentialen Geschwindigkeitskomponente zu. Watanabe et al. fanden außerdem eine Gleichgewichtsladung, q_e , welche unabhängig von Auftreffgeschwindigkeit und -winkel ist, und in qualitativer Übereinstimmung mit der triboelektrischen Reihe steht. Partikel mit der Ladung q_e erfahren bei Kollisionen keinen weiteren Ladungstransfer.

Weber & Wu benutzten Niederdruckimpaktoren zur Untersuchung des Aufladeverhaltens dichter Nanopartikel aus Silber, Platin und Zink bei Kollisionen mit einer Kupfer-Oberfläche. Sie zeigten, dass im Gegensatz zu mikronen Partikeln, der Übergang von elastischer ($\propto v_i^{0.8}$) zu plastischer ($\propto v_i^{1.0}$) Deformation in den Experimenten beobachtbar ist. Dies ist eine Folge der größeren Härte von Nanopartikeln gegenüber Festkörpern (26, 63). Mit Hilfe von Gl. (2.36) wurde abgeschätzt, dass der Fließdruck in der Größenordnung von $10GPa$ liegen muss, etwa einen Faktor 10 höher als für makroskopische Festkörper. Folglich, wird plastische Verformung für letztere schon bei Auftreffgeschwindigkeiten von wenigen cm/s erreicht, während Nanopartikel auch bei einigen $10m/s$ noch rein elastische Kollisionen vollziehen können. Aufgrund einer geringen experimentellen Auflösung der $q_c = f(v_i)$ -Beziehung, beschränkten sich Weber & Wu auf sondierende Messungen. Systematische Daten zum Einfluss des Kontaktpotentials, der Beschaffenheit des Targets oder der Partikelgröße sind bisher nicht publiziert worden.

5.2 Kontaktaufladung metallischer Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kontaktaufladung metallischer Nanopartikel bei Kollision mit leitfähigen Oberflächen untersucht. Experimentell wurde dabei das Vorgehen von Weber & Wu adaptiert. Lediglich die Auflösung des Versuchsaufbaus hinsichtlich der $q_c = f(v_i)$ -Beziehung wurde erhöht und die Berechnung von v_i durch das neue Modell verfeinert. Silber- und Platin-Partikel im Größenbereich zwischen 20nm und 100nm wurden auf dichte Folien aus Gold oder Platin impaktiert und die resultierende Kontaktladung wurde als Funktion der Auftreffgeschwindigkeit gemessen. Aus den Daten wird die von der Partikelgröße abhängige Fließgrenze entsprechend der Methode von Wu & Weber abgeschätzt. Unabhängig vom Partikelmateriale korreliert die gemessene Fließgrenze mit $d_p^{-0.25}$. Um den Einfluss der Target-Härte auf die übertragene Kontaktladung zu untersuchen, wurden die Experimente mit Sputter-Schichten reduzierter Härte und Dichte wiederholt. Wie in Abb. 5.1 (links) am Beispiel von 60nm Platin-Partikeln dargestellt, differiert die beobachtete Abhängigkeit der Kontaktladung dabei signifikant von der etablierten Theorie zur Kontaktaufladung nach Wang & John. Die Kontaktaufladung auf den weichen Sputterschichten kann in 3 Zonen eingeteilt werden. In Zone 1 kommt es zu einem linearen Anstieg mit v_i bis in Zone 2 ein Plateau erreicht wird. In Zone 2, die sich über einen breiten Bereich der Auftreffgeschwindigkeit von etwa 25m/s bis 85m/s erstreckt, kommt es im Rahmen der experimentellen Unsicherheit zu keiner Änderung der Kontaktladung. In Zone 3 kommt es zu einem weiteren Anstieg von q_c , wobei der exakte Verlauf sehr Target-spezifisch und schlecht reproduzierbar ist.

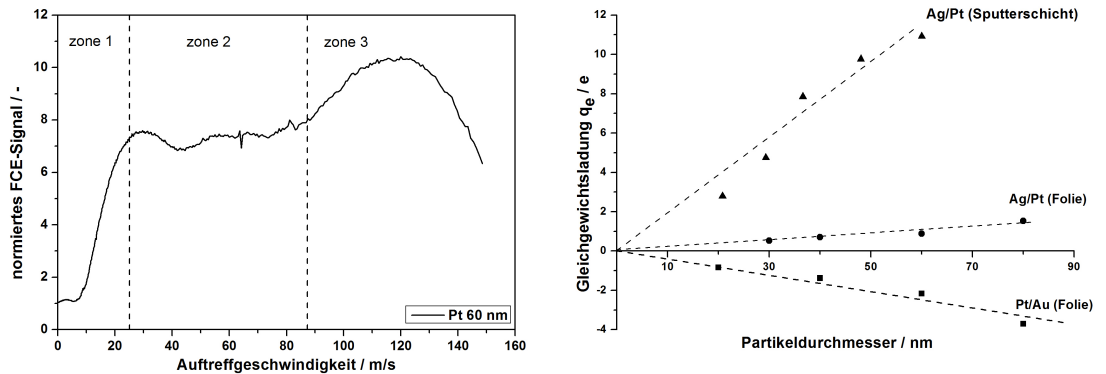


Abbildung 5.1: Kontaktaufladung einer 60nm Pt-Partikel bei Kollision mit einer weichen Sputterschicht (links) und Gleichgewichtsladung q_e über Partikelgröße (rechts)

5. LADUNGSAUSTAUSCH

Die Differenzen sind auf den Einfluss des Rücktunnels von Elektronen in der Phase der Separation von Partikel und Target auf die effektive Kontaktladung zurückzuführen. Der prinzipielle Einfluss des Rücktunnels ist in Abb. 5.2 dargestellt. In der Phase der Annäherung trägt die Partikel eine evtl. Vor-Ladung q_{pre} . Sobald die Distanz zwischen Partikel und Target kleiner als die Tunnel-Reichweite der Elektronen Z_{cut} wird, kommt es zu einem Ladungsaustausch um ein Gleichgewicht entsprechend Gl. (5.2) zu erreichen. Die Partikelladung springt auf die Gleichgewichts-Ladung q_e . Da sich die Kapazität der Partikel mit dem Abstand beider Körper nur langsam ändert, steigt die Ladung der Partikel bei weiterer Annäherung nur wenig an. Der weitere Verlauf der Partikelladung wird ab diesem Punkt entscheidend durch die Deformationsart bestimmt. Verläuft die Kollision rein elastisch, wird die Partikel an der Oberfläche reflektiert und verlässt diese mit unveränderter Geometrie. Zwar können während des Kontaktes deutlich höhere Ladungen auftreten, jedoch sind diese unerheblich, da sie in der Phase der Entlastung des Kontakts wieder abgegeben werden. Folglich ist auch der Verlauf der Partikelladung jenem in der Phase der Annäherung identisch. Beim Erreichen der Tunnel-Reichweite endet der elektrische Kontakt und die Partikel verlässt das Target mit der Ladung q_e . Dies bedeutet, dass die Kontaktladung im elastischen Bereich unabhängig von v_i ist, wie in Zone 2 beobachtet. Eine detaillierte Untersuchung von Zone 1 zeigte weiterhin, dass es sich bei dem dort gemessenen linearen Anstieg um ein apparativ bedingtes Artefakt handelt. Auch in diesem Bereich tragen alle abspringenden Partikel die Ladung q_e , wie in **Veröffentlichung 5** ausführlich dargelegt.

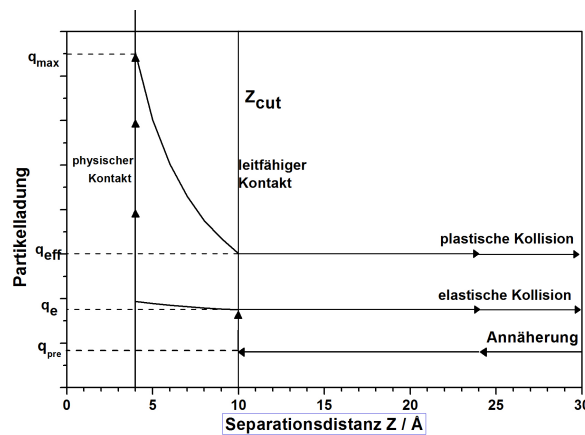


Abbildung 5.2: Partikelladung vs. Distanz für elastische und plastische Kontakte

5.2 Kontaktaufladung metallischer Nanopartikel

Beim Auftreten plastischer Verformung ist der Verlauf gänzlich anders. Nach dem physischen Kontakt beider Körper entsteht ein bleibender plastischer Kontaktkreis. In der Folge steigt die Partikelladung bis zu einem Wert q_{max} entsprechend Gl. (5.3) an. Löst sich die Partikel von der Oberfläche, weist sie eine veränderte Geometrie auf. Im Gegensatz zum elastischen Kontakt kann diese Geometrie weiterhin als Plattenkondensator beschrieben werden, wonach die Kapazität dem Abstand invers proportional ist. Beim Erreichen der Tunnel-Reichweite, verlässt die Partikel das Target mit der Ladung q_{eff} . Um auch solche leitfähigen Kontakte korrekt beschreiben zu können, wurde das etablierte Modell erweitert, indem den Partikeln bei Abständen zwischen $Z_{contact}$ und Z_{cut} eine Kapazität zugeordnet wurde. Für rein elastische Kontakte entspricht die Kapazität des Systems, C_0^* , der eines Kugelkondensators in der Nähe einer leitfähigen Wand (12):

$$C_0^* \approx 2\pi\epsilon d_p \left[1 + \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{d_p}{2Z} \right) \right] \quad (5.9)$$

Für plastische Kontakte kann das System auch in der Phase des Abspringens weiter als Plattenkondensator entsprechend Gl. (5.3) aufgefasst werden, wenn die Kontaktfläche dem plastischen Kontaktkreis bei maximaler Annäherung entspricht. Das erweiterte Modell erlaubt auch die Berechnung des wirkenden Kontaktpotentials, welches zuvor unbekannt war. In Abb. 5.1 (rechts) sind die gemessenen Gleichgewichtsladungen q_e in Zone 2 über der Partikelgröße aufgetragen. Die größten Ladungen werden dabei auf der Sputterschicht gemessen, während auf den Folien, wahrscheinlich aufgrund von passivierender Oberflächenkontamination, geringere Ladungen beobachtet werden. Der lineare Zusammenhang zwischen q_e und Partikelgröße zeigt, dass diese im Prinzip Gl. (5.2) folgen. Aufgrund der bekannten Beziehung zwischen der Partikelgröße und der Partikelkapazität kann erstmals eine quantitative Auswertung der $q_c = f(v_i)$ -Beziehung hinsichtlich der Kontaktgeometrie erfolgen.

Die ermittelten Werte für die Fließgrenze der Silberpartikel stehen im Widerspruch zu den im vorherigen Abschnitt präsentierten Daten zum Restitutionskoeffizienten. Während in diesen Messungen sowie den Simulationen der Übergang von elastischer zu plastischer Deformation bei etwa $40m/s - 60m/s$ beobachtbar war, deuten die gemessenen $q_c = f(v_i)$ -Beziehungen auf eine größen-abhängige Transition zwischen $70m/s - 120m/s$ hin. Es stellt sich daher die Frage, ob das Einsetzen plastischen Fließens aus den Messwerten korrekt interpretiert wurde. Eine signifikante Änderung der

5. LADUNGSAUSTAUSCH

$q_c = f(v_i)$ -Beziehung setzt eine starke Änderung der Partikel-Kapazität voraus, d.h. der bleibende plastische Kontaktkreis muss verglichen zur Partikel eine gewisse Größe aufweisen. Beim Erreichen des Fließdrucks kommt es vorerst zu Stauchungen der Partikel von nur wenigen Å. Dies deutet darauf hin, dass die aus der $q_c = f(v_i)$ -Beziehung abgeschätzten Fließgrenzen generell etwas zu hoch sind. Der größere Anteil an der Differenz der Werte für Y ist jedoch auf das Target Material zurückzuführen. In den Messungen von e_n wird der Grund des Impaktionstopfes durch einen Stempel aus gehärtetem Aluminium gebildet. Aluminium bildet im Kontakt mit Luft eine etwa $3nm$ dicke Oxidschicht aus Al_2O_3 aus. Al_2O_3 ist mit einem Fließdruck von etwa $4GPa$ sehr hart und verleiht der Oberfläche trotz seiner geringen Dicke in nano-metrischen Dimensionen eine zusätzliche Härte. Im Vergleich sind Edelmetalle mit Härten von etwa $0.3GPa$ eher weiche Metalle. In den Messungen von e_n verhält sich das Target daher eher wie eine ideal starre Oberfläche, was im übrigen in den Simulationen von Schöner vorausgesetzt wurde. In realen Kontakten sind jedoch häufig beide Kontaktpartner duktil. Während der Kollision kommt es daher zu einer im Vergleich stärkeren Deformation und Energiedissipation des Targetmaterials. Hierdurch muss die Partikel weniger Kollisionsenergie aufnehmen. Da nach der Modellvorstellung eine Deformation des Targets keinen wesentlichen Einfluss auf die effektive Kontaktladung hat, setzt die plastische Deformation scheinbar bei höheren Auftreffgeschwindigkeiten ein. Die Untersuchung der Kontaktaufladung kann daher verwendet werden, um effektive Materialparameter realer Kontakte zu ermitteln.

Die Methode zur Ableitung der Fließgrenze aus der Kontaktladung nach Weber & Wu ist geeignet die Wissenslücke hinsichtlich der unbekannten effektiven Materialparameter zu schließen. So konnte erstmals die größenabhängige Fließgrenze in Kollisionen von Silber-Nanopartikeln gemessen werden. Jedoch ist dies nur für leitfähige Kontakte der Fall, da während Isolator- oder Halbleiter-Kontakten aufgrund der hohen Ladungsträgerrelaxationszeit Ladungen nicht oder nur unvollständig ausgetauscht werden können. Zur Ermittlung von Materialparametern für solche Kontakte müssen daher andere Methoden erarbeitet werden.

6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden umfangreiche Untersuchungen zum Kollisionsverhalten von Nanopartikeln mit Oberflächen durchgeführt. Es wurden die wichtigsten Kenngrößen der Kollision, die Einsatzgeschwindigkeit für Abspringen, v_{cr} , und der normale Restitutionskoeffizient, e_n , erfasst. Zusätzlich wurde die Kontaktaufladung metallischer Nanopartikel, welche einer Kollision stets überlagert ist, untersucht. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen der Arbeit auch die messtechnischen Voraussetzungen geschaffen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das Abspringverhalten von Nanopartikeln weniger stark von den Oberflächenkräften dominiert wird, als angenommen. Die Übertragung von Erkenntnissen zum Kollisionsverhalten von mikronen Partikeln führten bisher zu der verbreiteten Annahme, dass Nanopartikel aufgrund der dominanten Adhäsionskraft kaum von Oberflächen abspringen. Die Extrapolation von Messwerten für v_{cr} mikroner Partikel in den Nanometer-Bereich mittels etablierter kontinuumsmechanischer Annahmen führten zur Vorhersage, dass Auftreffgeschwindigkeiten im Bereich einiger $100m/s$ nötig sein müssten, um ein Abspringen der Nanopartikel zu erreichen. Folglich ist die Annahme einer 100%igen Haftwahrscheinlichkeit bei Nanopartikel-Kontakten häufig noch Stand der Technik. Die hier vorgelegten Resultate zeigen jedoch deutlich, dass diese Annahme nicht gerechtfertigt ist. Aufgrund der überlegenen Härte von Nanopartikeln kommt es verglichen zu mikronen Partikeln erst bei deutlich höheren Auftreffgeschwindigkeiten zum Einsetzten plastischen Fließens. Während sich mikrone Partikel bereits bei Auftreffgeschwindigkeiten von einigen $cm/s - m/s$ elasto-plastisch verformen, laufen Kollisionen von Nanopartikeln, je nach ihrer Größe, bis zu $100m/s$ noch vollkommen

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

elastisch ab. Nach dem Überschreiten der Fließgrenze wächst der irreversible plastische Kontaktkreis aufgrund der großen Härte langsamer mit der Auftreffgeschwindigkeit als bei größeren Partikeln. Beide Effekte reduzieren die Angriffsfläche der Adhäsionskräfte verglichen zu größeren Partikeln, wodurch Nanopartikel vergleichsweise effektiv von Oberflächen abspringen.

Die Messungen von v_{cr} für Silber- und Kochsalz-Partikel zeigen, dass diese über einen weiten Größenbereich bereits bei kleinen Auftreffgeschwindigkeiten um 1m/s von Oberflächen abspringen. Erst für Partikel kleiner 20nm wurde ein rapider Anstieg von v_{cr} beobachtet. Derart kleine Geschwindigkeiten können im Falle von Kochsalz Partikeln bereits durch die Eigendiffusion der Partikel erreicht werden. Auch in technischen Filteranlagen sind Anströmgeschwindigkeiten von einigen m/s eher die Regel. Der Grund dafür, dass es nicht zu einer massiven Penetration ultra-feiner Aerosole in Filteranlagen durch thermisch induziertes Abspringen kommt, ist die geringe Stopp-Distanz von Nanopartikeln unter atmosphärischen Bedingungen. Aufgrund der geringen Masse von Nanopartikeln hat die Reibung des umliegenden Gases bereits in der Phase des Kontaktes einen signifikanten Einfluss auf die Energiebilanz. Nach dem Abspringen können sich die Partikel nur einige 10nm von der Oberfläche entfernen und werden durch van-der-Waals Kräfte und Diffusion anschließend erneut abgeschieden. Die 100%ige Haftwahrscheinlichkeit ist folglich nur eine scheinbare Haftung unter atmosphärischen Bedingungen. Bei kleinen Drücken, z.B. in der oberen Atmosphäre, oder hohen Temperaturen, z.B. bei der Flammensynthese, muss die Haftbedingung jedoch für den spezifischen Fall durch Modellrechnungen überprüft werden.

Der Einfluss der höheren Härte zeigt sich ebenfalls in den Messungen des normalen Restitutionskoeffizienten, e_n , für Silber-Partikel. Der Beginn des elasto-plastischen Bereichs wird in den Messungen bei etwa 30m/s beobachtet, was einer Fließgrenze von etwa 9GPa entspricht, dem 30-fachen des Wertes für größere Partikel. Für Auftreffgeschwindigkeiten oberhalb dieses Wertes ist $e_n \propto v_i^{-0.5}$ und fällt damit weniger stark mit der Auftreffgeschwindigkeit ab, als durch einige Veröffentlichungen vorher gesagt (5, 6, 89). Die Ergebnisse lassen sich gut mit dem Modell von Tsai et al. für elasto-plastische Kollisionen adhäsiver Partikel beschreiben (78). Die Messungen wurden zur Validierung eines Molecular Dynamics (MD)-Algorithmus von Schöner (67) verwendet, durch welchen der Messung unzugängliche Aspekte der Kollision, wie die zeitliche

Entwicklung der wirkenden Andruckkräfte auf die Partikeln und die zugehörigen Kontaktflächen, untersucht werden können. Durch die gute Übereinstimmung der experimentell gemessenen und berechneten Restitutionskoeffizienten konnte erstmals gezeigt werden, dass die MD-Simulationen für die Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Nanopartikeln quantitativ verwertbare Ergebnisse liefern.

Die Abhängigkeit der Härte von der Partikelgröße wurde in Messungen der Kontaktaufladung für Silber und Platin-Partikel untersucht. Unabhängig vom Material ist die Härte proportional zu $d_p^{-0.25}$. Die aus den Messungen abgeleiteten Werte der Härte sind höher als durch Schöner vorher gesagt. In den MD-Simulationen wurde zur Reduzierung der Rechenzeit ein starres Verhalten des Targets angenommen. In den Messungen zur Kontaktaufladung kamen mit den verwendeten Edelmetallen jedoch sehr duktile Materialien zum Einsatz, welche während der Kollision einen Teil der Aufprallenergie konsumierten. Die Kontaktaufladung kann verwendet werden um effektive Materialparameter solcher Kontakte zu bestimmen. Aus den Messungen wurde außerdem deutlich, dass die etablierte Theorie zur Kontaktaufladung bei Partikelkollisionen für leitfähige Kontakte das Verhalten von Nanopartikeln nur unzureichend beschreibt. Für leitfähige Partikel ist das Rücktunneln von Elektronen in der Phase der Separation von großer Bedeutung und muss in der Berechnung der Kontaktladung berücksichtigt werden. Im elastischen Bereich resultiert daher eine konstante Partikelladung, unabhängig von der Auftreffgeschwindigkeit. Die Erkenntnisse zum Rücktunneln von Elektronen erlauben erstmals die Berechnung des wirkenden Kontaktpotentials und ermöglichen somit die quantitative Auswertung der Messdaten hinsichtlich der Partikelkapazität.

Im Hinblick auf ein tieferes Verständnis der Vorgänge bei Kollisionen von Nanopartikeln mit Oberflächen gilt es, die neu entwickelten Methoden zur Bestimmung von v_{cr} , e_n und Härte einzusetzen, um effektive Materialparameter für neue Stoffsysteme zu ermitteln. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich weitestgehend auf die rechtwinklige Impaktion metallischer, sphärischer Einzelpartikel. Die Arbeit kann daher als Startschuss hin zu einer vollständigen Beschreibung beliebiger Nanopartikel-Kollisionen gewertet werden. Der Einfluss der auftretenden tangentialen Kräfte bei schrägen Kollisionen ist bisher völlig unklar, ebenso wie der Einfluss der Struktur fraktaler Agglomerate und der Art der inter-partikulären Bindungen auf das Haftverhalten. Mit den entwickelten Techniken stehen jedoch erstmals Methoden bereit, dieses weite Feld systematisch anzugehen.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Literatur

- [1] A. ARFFMAN, M. MARJAMÄKI, AND J. KESKINEN. **Simulation of low pressure impactor collection efficiency curves.** *J. Aerosol Sci.*, **42**(5):329–340, 2011. 29, 32, 35, 36
- [2] PATRICK ARMSTRONG AND WOLFGANG PEUKERT. **Size effects in the elastic deformation behavior of metallic nanoparticles.** *Journal of Nanoparticle Research*, **14**(12):1–13, 2012. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-012-1288-4>. 7
- [3] CHRISTOF ASBACH, HEINZ FISSAN, JUNG HYEUN KIM, SE-JIN YOOK, AND DAVID Y. H. PUI. **Simple theoretic approach to estimate the effect of gravity and thermophoresis on the diffusional nanoparticle contamination under low pressure conditions.** *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **25**(1), 2007. 5
- [4] MAURIZIO AVELLA, MARIA EMANUELA ERRICO, AND EZIO MARTUSCELLI. **Novel PMMA/CaCO₃ Nanocomposites Abrasion Resistant Prepared by an in Situ Polymerization Process.** *Nano Letters*, **1**(4):213–217, 2001. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl015518v>. 1
- [5] A. AWASTHI, S.C. HENDY, AND S.A. BROWN. **Oblique Impacts and Rebounds of Lennard-Jones Clusters on Solid Surfaces.** *Mathematics and Mechanics of Solids*, **15**:771–781, 2010. 50, 62
- [6] A.I. AYESH, S.A. BROWN, A. AWASTHI, S.C. HENDY, P.Y. CONVERS, AND K. NICHOL. **Coefficient of restitution for bouncing nanoparticles.** *Phys. Rev. B*, **81**(195422), 2010. 9, 36, 37, 50, 62
- [7] J.G.A. BITTER. **A study of erosion phenomena part I.** *Wear*, **6**(1):5 – 21, 1963. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164863900036>. 5, 6
- [8] R.M. BRACH, P.F. DUNN, AND X. LI. **Experiments and engineering models of microparticle impact and deposition.** *J. Adhesion*, **74**:227–282, 2000. 2, 5, 6, 10
- [9] R.S. BRADLEY. **LXXIX. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids.** *Philosophical Magazine Series 7*, **13**(86):853–862, 1932. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786449209461990>. 16
- [10] YUNG-SUNG CHENG AND HSU-CHI YEH. **Particle bounce in cascade impactors.** *Environmental Science & Technology*, **13**(11):1392–1396, 1979. 6, 35
- [11] HEE AY CHING, DIPANKAR CHOUDHURY, MD JULKER NINE, AND NOOR AZUAN ABU OSMAN. **Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants.** *Science and Technology of Advanced Materials*, **15**(1):014402, 2014. Available from: <http://stacks.iop.org/1468-6996/15/i=1/a=014402>. 1
- [12] JOSEPH M. CROWEY. **Simple expressions for force and capacitance for a conductive sphere near a conductive wall.** *Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics 2008*, **D1**, 2008. 59
- [13] B. DAHNEKE. **The capture of aerosol particles by surfaces.** *J. Colloid Interface Sci.*, **37**(2):342–353, 1971. 2, 5, 6, 10, 25, 36
- [14] B. DAHNEKE. **Particle-Surface Collision Dynamics: What Might They Tell Us?** *The Journal of Adhesion*, **51**(1-4):125–137, 1995. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/00218469508009993>. 2, 5, 25
- [15] B. DAHNEKE, HOOVER, AND CHENG Y.S. **Similarity theory for Aerosol Beams.** *J. Colloid Interface Sci.*, **87**:167–179, 1982. 30, 32
- [16] BARTON DAHNEKE. **Measurements of bouncing of small latex spheres.** *Journal of Colloid and Interface Science*, **45**(3):584 – 590, 1973. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979773901756>. 2, 5, 6, 35
- [17] D. K. DAVIES. **Charge generation on dielectric surfaces.** *British Journal of Applied Physics: Journal of Physics D*, **2**:1533–1537, 1969. 53
- [18] J.F. DE LA MORA, N. RAO, AND P. MCMURRY. **Inertial impaction of fine particles at moderate Reynolds-numbers and in the transonic regime with a thin-plate orifice.** *J. Aerosol Sci.*, **21**:889–909, 1990. 26
- [19] B.V. DERJAGUIN, V.M. MULLER, N.S. MIKHOVICH, AND YU.P. TOPOROV. **Influence of contact electrification on the collision of elastic particles with a rigid surface.** *Progress in Surface Science*, **43**(14):341 – 351, 1993. 5
- [20] S. FROESCHKE, S. KOHLER, A.P. WEBER, AND G. KASPER. **Impact Fragmentation of Nanoparticle Agglomerates.** *J. Aerosol Sci.*, **34**:275–287, 2003. 29, 30
- [21] V. ANAND GANESH, HEMANT KUMAR RAUT, A. SREEKUMARAN NAIR, AND SEERAM RAMAKRISHNA. **A review on self-cleaning coatings.** *J. Mater. Chem.*, **21**:16304–16322, 2011. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12523K>. 1
- [22] MANUEL GENSCH AND ALFRED P. WEBER. **Fragmentierung von gasgetragenen Nanopartikel-Agglomeraten bei schräger Impaktion.** *Chemie Ingenieur Technik*, **86**(3):270–279, 2014. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201300134>. 32
- [23] RAHELEH GIVEHCHI AND ZHONGCHAO TAN. **An Overview of Airborne Nanoparticle Filtration and Thermal Rebound Theory.** *Aerosol and Air Quality Research*, **14**:45–63, 2014. 1, 5

LITERATUR

- [24] MARA ELENA GLVEZ, LAURA CALVILLO, CINTHIA ALEGRE, DAVID SEBASTIN, ISABEL SUELVEZ, SARA PREZ-RODRGUEZ, VERNICA CELORRIO, ELENA PASTOR, JUAN IGNACIO PARDO, RAFAEL MOLINER, AND MARA JESS LZARO. **Nanostructured Carbon Materials as Supports in the Preparation of Direct Methanol Fuel Cell Electrocatalysts.** *Catalysts*, **3**(3):671–682, 2013. Available from: <http://www.mdpi.com/2073-4344/3/3/671>. 1
- [25] JRGEN GSPANN. **Microstructuring by nanoparticle impact lithography.** *Sensors and Actuators A: Physical*, **51**(1):37 – 39, 1995. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092442479501067X>. 1
- [26] Q.F. GU, G. KRAUSS, AND W. STEURER. **Unexpected high stiffness of Ag and Au nanoparticles.** *Phys. Rev. Lett.*, **100**(045502), 2008. 56
- [27] L.B. HAN, Q. AN, S.N. LUO, AND W.A. III GODDARD. **Ultraelastic and inelastic impact of Cu nanoparticles.** *Material Letters*, **64**:2230–2232, 2010. 8, 55
- [28] W. R. HARPER. **The Volta effect as a cause of static electrification.** *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **205**:83–103, 1951. 53
- [29] MICHAEL HEIM, BENJAMIN J. MULLINS, MARKUS WILD, JRG MEYER, AND GERHARD KASPER. **Filtration Efficiency of Aerosol Particles Below 20 Nanometers.** *Aerosol Science and Technology*, **39**(8):782–789, 2005. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820500227373>. 44
- [30] H. HERTZ. **Über die Berhrunf fester elastischer Körper.** *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **92**:156–171, 1881. 5, 11
- [31] W.C. HINDS. *Aerosol Technology*. Springer, 2001. 5, 28
- [32] S.C. HUNTER. **Energy absorbed by elastic waves during impact.** *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **5**(3):162 – 171, 1957. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509657900029>. 6
- [33] M. IHALAINEN, T. LIND, A. ARFFMAN, T. TORVELA, AND J. JOKINIEMI. **Break-Up and Bounce of TiO₂ Agglomerates by Impaction.** *Aerosol Science and Technology*, **48**(1):31–41, 2014. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2013.852155>. 9, 29, 35
- [34] W. JOHN. **Particle-Surface Interactions: Charge Transfer, Energy Loss, Resuspension, and Deagglomeration.** *Aerosol Science and Technology*, **23**:2–24, 1995. 2, 5
- [35] W. JOHN, G. REISCHL, AND W. DEVOR. **Charge transfer to metal surfaces from bouncing aerosol particles.** *J. Aerosol Sci.*, **11**:115–138, 1980. 2, 5, 35, 36, 54, 55
- [36] WALTER JOHN AND VIRENDRA SETHI. **Threshold for Resuspension by Particle Impaction.** *Aerosol Science and Technology*, **19**(1):69–79, 1993. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/02786829308959622>. 2, 5, 25
- [37] K. L. JOHNSON, K. KENDALL, AND A. D. ROBERTS. **Surface Energy and the Contact of Elastic Solids.** *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **324**(1558):301–313, 1971. Available from: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/324/1558/301.abstract>. 17
- [38] K.L. JOHNSON. **The correlation of indentation experiments.** *J. Mech. Phys. Solids*, **18**:115–126, 1970. 6, 14, 15
- [39] K.L. JOHNSON AND J.A. GREENWOOD. **An adhesion map for the contact of elastic spheres.** *J. Colloid and Interface Sci.*, **192**:326–333, 1997. 19
- [40] SEUNG-CHAI JUNG, JONG-GEUN BANG, AND WOONG SUP YOON. **Applicability of the macro-scale elastic contact theories for the prediction of nano-scaled particle collision with a rigid flat surface under non-adhesive and weakly-adhesive conditions.** *Journal of Aerosol Science*, **50**(0):26 – 37, 2012. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850212000456>. 7
- [41] CHAN KIM, LI BAO, KIKUO OKUYAMA, MANABU SHIMADA, AND HITOSHI NIINUMA. **Filtration efficiency of a fibrous filter for nanoparticles.** *Journal of Nanoparticle Research*, **8**:215–221, 2006. 10.1007/s11051-005-9017-x. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-005-9017-x>. 44
- [42] A.G. KONSTANDOPOULOS. **Particle sticking/rebound criteria at oblique impact.** *J. Aerosol Sci.*, **37**:292–305, 2006. 5, 7
- [43] F.EINAR KRUIS, HEINZ FISSAN, AND AARON PELED. **Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applicationsa review.** *Journal of Aerosol Science*, **29**(56):511 – 535, 1998. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850297100325>. 1
- [44] S. KUETZ AND A. SCHMIDT-OTT. **Use of a low-pressure impactor for fractal analysis of submicron particles.** *J. Aerosol Sci. Suppl. 1*, pages S47–S50, 1990. 29
- [45] HEINO KUULUVAINEN, ANSSI ARFFMAN, ERKKA SAUKKO, ANNELE VIRTANEN, AND JORMA KESKINEN. **A new method for characterizing the bounce and charge transfer properties of nanoparticles.** *Journal of Aerosol Science*, **55**(0):104 – 115, 2013. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850212001541>. 9, 36, 40
- [46] J. LOWELL AND A. C. ROSE-INNES. **Contact electrification.** *Advances in Physics*, **29**(6):947–1023, 1980. 53
- [47] J.M. MACAK, P.J. BARCZUK, H. TSUCHIYA, M.Z. NOWAKOWSKA, A. GHICOV, M. CHOJAK, S. BAUER, S. VIRTANEN, P.J. KULESZA, AND P. SCHMUKI. **Self-organized nanotubular TiO₂ matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol.** *Electrochemistry Communications*, **7**(12):1417 – 1422, 2005. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248105002900>. 1
- [48] L.E. MALVERN. *J. Appl. Mech.*, **18**:203, 1951. 6
- [49] FRANZ MANDL. *Statistical Physics*. 42

- [50] V.A. MARPLE. *A fundamental study of inertial impactors*. PhD thesis, University of Minnesota, 1970. 27, 29
- [51] S. MATSUSAKA, H. MARUYAMA, T. MATSUYAMA, AND M. GHADIRI. **Triboelectric charging of powders: A review**. *Chemical Engineering Science*, **65**:5781–5807, 2010. 53
- [52] SHUJI MATSUSAKA, MOTJABA GHADIRI, AND HIOAKI MASUDA. **Electrification of an elastic sphere by repeated impacts on a metal plate**. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**:2311–2319, 2000. 56
- [53] DANIEL MAUGIS. **Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model**. *Journal of Colloid and Interface Science*, **150**(1):243 – 269, 1992. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197979290285T>. 18
- [54] G. MOURET, S. CHAZELET, D. THOMAS, AND D. BEMER. **Discussion about the thermal rebound of nanoparticles**. *Separation and Purification Technology*, **78**:125–131, 2011. 43
- [55] F. OSTENDORF, C. SCHMITZ, S. HIRTH, A. KÜHNLE, J.J. KOLODZIEJ, AND M. REICHLING. **How flat is an air-cleaved mica surface?** *Nanotechnology*, **19**(30):305705, 2008. 39
- [56] IVAN P. PARKIN AND ROBERT G. PALGRAVE. **Self-cleaning coatings**. *J. Mater. Chem.*, **15**:1689–1695, 2005. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B412803F>. 1
- [57] NICOLA PINNA, GIOVANNI NERI, MARKUS ANTONIETTI, AND MARKUS NIEDERBERGER. **Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing**. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**(33):4345–4349, 2004. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460610>. 1
- [58] VALENTIN L. POPOV. *Kontaktmechanik und Reibung*. 12
- [59] PHILIPP REISSAUS, TOMAS WALDEMARSSON, JRGEN BLUM, DOMINIK CLMENT, ISABEL LLAMAS, HARALD MUTSCHKE, AND FRANK GIOVANE. **Sticking efficiency of nanoparticles in high-velocity collisions with various target materials**. *Journal of Nanoparticle Research*, **8**(5):693–703, 2006. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-006-9102-9>. 8
- [60] S. RENNECKE AND A.P. WEBER. **A novel method for the determination of nanoparticle impact velocity in low pressure impactors**. *J. Aerosol Sci.*, **55**:89–103, 2013. 30
- [61] STEPHAN RENNECKE AND ALFRED P. WEBER. **The critical velocity for nanoparticle rebound measured in a Low Pressure Impactor**. *J. Aerosol Sci.*, **58**:135–147, 2013. 38
- [62] K. REUTER-HACK, A.P. WEBER, S. ROESLER, AND G. KASPER. **First LDA Measurements of Nanoparticle Velocities in a Low-Pressure Impacting Jet**. *J. Aerosol Sci. and Techn.*, **41**:277–283, 2007. 26, 40
- [63] G. RICHTER, K. HILLERICH, D.S. GIANOLA, R. MÖNIG, O. KRAFT, AND C.A. VOLKERT. **Ultrahigh strength single crystalline nanowhiskers grown by physical vapor deposition**. *Nano Lett.*, **9**(8):3048–3052, 2009. 56
- [64] L.N. ROGERS AND J. REED. **The adhesion of particles undergoing an elastic-plastic impact with a surface**. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **17**:677–689, 1984. 5, 6, 25
- [65] S. ROTHENBACHER, A. MESSERER, AND G. KASPER. **Fragmentation and bond strength of airborne diesel soot agglomerates**. *Part. Fibre Toxicology*, **5**:2037–2044, 2008. 29
- [66] E. SAUKKO, H. KUULUVAINEN, AND A. VIRTANEN. **A method to resolve the phase state of aerosol particles**. *Atmos. Measurement Techniques*, **5**:259–265, 2012. 36
- [67] CHRISTIAN SCHÖNER, STEPHAN RENNECKE, ALFRED P. WEBER, AND THORSTEN PÖSCHEL. **Introduction of a New Technique to Measure the Coefficient of Restitution for Nanoparticles**. *Chemie Ingenieur Technik*, **86**(3):365–374, 2014. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201300132>. 2, 47, 62
- [68] M. SEIPENBUSCH, S. FROESCHKE, A.P. WEBER, AND G. KASPER. **Investigations on the Fracturing of Nanoparticle Agglomerates First Results**. *J. Proc. Mech. Eng.*, **216**:219225, 2002. 1, 5, 29
- [69] M. SEIPENBUSCH, A. HEEL, A. P. WEBER, AND G. KASPER. **Determination of Coating Thickness of DEHS on Submicron Particles by Means of Low Pressure Impaction**. *Chemical Engineering and Technology*, **25**(1):77–82, 2002. 29
- [70] M. SEIPENBUSCH, S. ROTHENBACHER, M. KIRCHHOFF, J.J. SCHMID, G. KASPER, AND A.P. WEBER. **Interparticle forces in silica nanoparticle agglomerates**. *J. Nanopart Res.*, **12**:2037–2044, 2010. 29
- [71] M. SEIPENBUSCH, P. TONEVA, W. PEUKERT, AND A.P. WEBER. **Impact fragmentation of Metal Nanoparticle Agglomerates**. *Part. Part. Syst. Charact.*, **24**:193–200, 2007. 29
- [72] G. SKILLAS, L. TOBLER, C. BEELI, H. BURTSCHER, K. SIEGMANN, AND U. BALTENSPERGER. **On the density of silver nanoparticles. A comparison**. *Journal of Aerosol Science*, **30**:S493–S494, 1999. 29
- [73] M. SURI AND T. DUMITRICA. **Efficient sticking of surface-passivated Si nanospheres via phase-transition plasticity**. *Phys. Rev. B*, **78**(081405(R)), 2008. 7, 8
- [74] D. TABOR. **Surface forces and surface interactions**. *Journal of Colloid and Interface Science*, **58**(1):2 – 13, 1977. International Conference on Colloids and Surfaces. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197977903666>. 16, 18
- [75] HIDEKAZU TANAKA, KOJI WADA, TORU SUYAMA, AND SATOSHI OKUZUMI. **Growth of Cosmic Dust Aggregates and Reexamination of Particle Interaction Models**. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, **195**:101–113, 2012. Available from: <http://ptps.oxfordjournals.org/content/195/101.abstract>. 1
- [76] S. P. TIMOSHENKO AND J. N. GOODIER. *Theory of Elasticity*. 14
- [77] JUERGEN TOMAS. *Mechanics of nanoparticle adhesion A continuum approach*. 11

LITERATUR

- [78] CHUEN-JINN TSAI, DAVID Y. H. PUI, AND BENJAMIN Y. H. LIU. **Capture and Rebound of Small Particles Upon Impact with Solid Surfaces.** *Aerosol Science and Technology*, **12**(3):497–507, 1990. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786829008959364>. 11, 14, 15, 19, 41, 62
- [79] COEN VAN GULIK, EVERT BAL, AND ANDREAS SCHMIDT-OTT. **Experimental evidence of reduced sticking of nanoparticles on a metal grid.** *Journal of Aerosol Science*, **40**(4):362 – 369, 2009. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850208002279>. 44
- [80] A. VIRTANEN, J. JOUTSENSAARI, T. KOOP, J. KANNOSTO, P. YLI-PIRILÄ, J. LESKINEN, J.M. MÄKELÄ, J.K. HOLOPAINEN, U. PÖSCHL, M. KULMALA, D.R. WORSNOP, AND A. LAAKSONEN. **An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles.** *Nature*, **467**:824–827, 2010. 36
- [81] A. VIRTANEN, J. KANNOSTO, H. KUULUVAINEN, A. ARFFMAN, J. JOUTSENSAARI, E. SAUKKO, L. HAO, P. YLI-PIRILÄ, P. TITTA, J.K. HOLOPAINEN, J. KESKINEN, D.R. WORSNOP, J.N. SMITH, AND A. LAAKSONEN. **Bounce of freshly nucleated biogenic secondary organic aerosol particles.** *Atmos. Chem. Phys.*, **11**:8759–8766, 2011. 36
- [82] LNRD VMOS AND PTER JANL. **Particle sizing by photon correlation laser Doppler anemometer in the submicron/nanometer size range.** *Optical Engineering*, **49**(1):013602–013602–8, 2010. Available from: <http://dx.doi.org/10.1117/1.3292002>. 26
- [83] S.M. WALL AND W. JOHN. **A modified elastic-plastic impact adhesion theory applied to particle kinetic energy loss measurements.** *J. Aerosol Sci.*, **20**(8):983–986, 1989. 2, 5
- [84] STEPHEN WALL, WALTER JOHN, HWA-CHI WANG, AND SIMON L. GOREN. **Measurements of Kinetic Energy Loss for Particles Impacting Surfaces.** *Aerosol Science and Technology*, **12**(4):926–946, 1990. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786829008959404>. 2, 5, 6, 10, 25
- [85] H.-C. WANG AND W. JOHN. **Dynamic contact charge transfer considering plastic deformation.** *J. Aerosol Sci.*, **19**:399–411, 1988. 5, 55
- [86] H. C. WANG AND G. KASPER. **Filtration efficiency of nm-size aerosol particles.** *J. Aerosol Sci.*, **22**(1):31–41, 1991. 4, 42
- [87] HIDEO WATANABE, ABDOLREZA SAMIMI, YU LONG DING, MOJTABA GHADIRI, TATSUSHI MATSUYAMA, AND KENDAL G. PITT. **Measurement of charge transfer due to single particle impact.** *Part. Part. Syst. Charact.*, **23**:133–137, 2006. 56
- [88] ALFRED P. WEBER AND TAO WU. **Kontaktaufladung von nanopartikeln bei Impaktion.** *Chemie Ingenieur Technik*, **81**:791–795, 2009. 3, 9, 21, 29, 48
- [89] G. WEIR AND P. MCGAVIN. **The coefficient of restitution for the idealized impact of a spherical, nano-scale particle on a rigid plane.** *Proc. R. Soc. A*, **464**:1295–1307, 2008. 15, 50, 62
- [90] C.-Y. WU, C. THORNTON, AND L.-Y. LI. **A semi-analytical model for oblique impacts of elastoplastic spheres.** *Proc. R. Soc. A*, **465**:937–960, 2009. 7
- [91] T. WU AND A.P. WEBER. **Impaktion und Abspringen von Nanopartikel-Agglomeraten bei der Trockendispergierung.** *Chemie Ingenieur Technik*, **81**(6):797–802, 2009. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.200800179>. 8, 35
- [92] M. XU AND K. WILLEKE. **Right-angle impaction and rebound of particles.** *J. Aerosol Sci.*, **24**:19–30, 1993. 5
- [93] XUEFENG XU, JIANBIN LUO, XINCHUN LU, CHENHUI ZHANG, AND DAN GUO. **Effect of Nanoparticle Impact on Material Removal.** *Tribology Transactions*, **51**(6):718–722, 2008. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/10402000802011745>. 1
- [94] JAAKKO YLI-OJANPERÄ, JONNA KANNOSTO, MARKO MARJAMÄKI, AND JORMA KESKINEN. **Improving the nanoparticle resolution of the ELPI.** *Aerosol and Air Quality Research*, **10**(4):360–366, 2010. 40
- [95] LINTAO ZENG AND ALFRED P. WEBER. **Herstellung von porösen Nanopartikelschichten auf beliebigen Substraten mittels Niederdruckimpaktion.** *Chemie Ingenieur Technik*, **86**(3):238–244, 2014. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201300137>. 1, 32
- [96] LINTAO ZENG AND ALFRED P. WEBER. **Synthese von SiO₂-Katalysatorträgern mit einstellbarer Porengröße durch Sprhtrocknung und Kalzinierung.** *Chemie Ingenieur Technik*, **86**(3):328–334, 2014. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201300136>. 1